مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية
المنظمة العربية للترجمة

يوهان كارل فينك

البوليميرات العالية الأداء

ترجمة

د. يمن الأتاسي

سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدّمة

المحتويات

تقديـــــــــم

سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية
مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي

يطيب لي أن أقدم لهذه السلسلة التي جرى انتقاؤها في مجالات تقنية ذات أولوية للقارئ العربي في عصر أصبحت فيه المعرفة محركاً أساسياً للنمو الاقتصادي والتقني، ويأتي نشر هذه السلسلة بالتعاون بين مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية والمنظمة العربية للترجمة ويقع في إطار تلبية عدد من السياسات والتوصيات التي تعنى باللغة العربية والعلوم ومنها:

أولاً : البيان الختامي لمؤتمر القمة العربي المنعقد في الرياض 1428هـ 2007م الذي يؤكد ضرورة الاهتمام باللغة العربية، وأن تكون هي لغة البحث العلمي والمعاملات حيث نص على ما يلي: (وجوب حضور اللغة العربية في جميع الميادين بما في ذلك وسائل الاتصال، والإعلام، والإنترنت وغيرها).

ثانياً : «السياسة الوطنية للعلوم والتقنية» في المملكة العربية السعودية التي انبثق عنها اعتماد إحدى عشرة تقنية إستراتيجية هي: المياه، والبترول والغاز، والبتروكيميائيات، والتقنيات المتناهية الصغر (النانو)، والتقنية الحيوية، وتقنية المعلومات، والإلكترونيات والاتصالات والضوئيات، والفضاء والطيران، والطاقة، والمواد المتقدمة، والبيئة.

ثالثاً : مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي التي تفعّل أيضاً ما جاء في البند أولاً عن حضور اللغة العربية في الإنترنت، حيث تهدف إلى إثراء المحتوى العربي عبر عدد من المشاريع التي تنفذها مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية بالتعاون مع جهات مختلفة داخل المملكة وخارجها. ومن هذه المشاريع ما يتعلق برقمنة المحتوى العربي القائم على

شكل ورقي وإتاحته على شبكة الإنترنت، ومنها ما يتعلق بترجمة الكتب الهامة، وبخاصة العلمية، مما يساعد على إثراء المحتوى العلمي بالترجمة من اللغات الأخرى إلى اللغة العربية بهدف تزويد القارئ العربي بعلم نافع مفيد.

تشتمل السلسلة على ثلاثة كتب في كل من التقنيات التي حددتها «السياسة الوطنية للعلوم والتقنية». واختيرت الكتب بحيث يكون الأول مرجعاً عالمياً معروفاً في تلك التقنية، ويكون الثاني كتاباً جامعياً، والثالث كتاباً عاماً موجهاً إلى عامّة المهتمين، وقد يغطي ذلك كتاب واحد أو أكثر. وعليه، تشتمل سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدمة على ما مجموعه ثلاثة وثلاثون كتاباً مترجماً، كما خصص كتاب إضافي منفرد للمصطلحات العلمية والتقنية المعتمدة في هذه السلسلة كمعجم للمصطلح.

ولقد جرى انتقاء الكتب وفق معايير منها أن يكون الكتاب من أمهات الكتب في تلك التقنية، ولمؤلفين يشهد لهم عالمياً، وأنه قد صدر بعد عام 2000، وأن لا يكون ضيِّق الاختصاص بحيث يخاطب فئة محدودة، وأن تكون النسخة التي يترجم عنها مكتوبة باللغة التي ألّف بها الكتاب وليست مترجمة عن لغة أخرى، وأخيراً أن يكون موضوع الكتاب ونهجه عملياً تطبيقياً يصبّ في جهود نقل التقنية والابتكار ويساهم في عملية التنمية الاقتصادية من خلال زيادة المحتوى المعرفي العربي.

إن مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية سعيدة بصدور هذه المجموعة من الكتب، وأود أن أشكر المنظمة العربية للترجمة على الجهود التي بذلتها لتحقيق الجودة العالية في الترجمة والمراجعة والتحرير والإخراج، وعلى حسن انتقائها للمترجمين المتخصصين، وعلى سرعة الإنجاز، كما أشكر اللجنة العلمية للمجموعة التي أنيط بها الإشراف على إنجازها في المنظمة وكذلك زملائي في مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية الذين يتابعون تنفيذ مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي.

الرياض 1431/3/20 هـ

رئيس مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية

د. محمد بن إبراهيم السويل

1

البوليميرات الكاربازوليّة

يمكن بخشونة تفريق البوليميرات الكاربازوليّة إلى تلك التي تحوي زمرة الكاربازول بشكل زمرة معلّقة، وتلك التي تحوي زمرة الكاربزول في سلسلتها الرئيسة. وهناك فصيلة خاصّة تتمثّل ببوليمير كاربازولي ذي زمر مترافقة.

ينتمي الصفّ الأهمّ إلى البوليميرات المبنيّة على أساس مركّب N-ڤينيلْ كاربازول (N-vinylcarbazole) الذي يُرمز إليه اختصاراً (NVK). إنّ بوليميرات الكاربازول مدروسة في الأدبيات[1-3]. أما الاهتمام ببوليمير پولي(N-ڤينيل كاربازول) (PVK)، وبالبوليميرات المتعلّقة به فيرجع إلى كون هذه ناقلةً ضوئيّاً، ومن ثَمّ وُجِدَ لها تطبيقات في:

1. التصوير الكهرفوتوغرافي (Electrophotography)،
2. والديودات البوليميريّة المُصدِرة للضوء،
3. والمواد العضويّة الضوئيّة الانكساريّة (Photorefractive materials)،
4. والأجهزة الفوتوڤولطائيّة (Photovoltaic).

لقد كانت الاستعمالات الأولى لهذه البوليميرات في الأربعينيات من القرن الماضي في المكثفات الكهربائيّة وغيرها من التطبيقات الكهربائيّة بسبب خواص العزل الجيّدة التي تمتاز بها. وفي عام 1970، أدخلت شركة IBM، معتمدة على براءة اختراع تعود لِشاتوك وڤاترا (Shattuk & Vahtra)، وعلى نحو تجاري في مجال التصوير الكهرفوتوغرافي ، معقّداً ناقلاً للشحنة من PVK مع 2،4،7-ثلاثي نترو-9-فلورينون أو اختصاراً (TNF).

الجدول (1-1): المونوميرات المشارِكة في بوليمير (N-ڤينيل كاربازول)

المونومير	المونومير المُشارك
N-ڤينيل كاربازول	ستيرين، أسيتات الڤينيل، ثنائي ڤينيل البنزين، ميتاكريلات، N-ڤينيل -2-بيروليدون
N-ڤينيل كاربازول	2-فينيل -5-4-[(4-ڤينيل فينيل)-ميثوكسي]فينيل -1،3،4- أوكساديازول [5]
N-ڤينيل كاربازول	حمض الأكريليك، حمض الميتاكريليك، حمض الفوماريك، بلا ماء حمض الماليبك [6]
N-ڤينيل كاربازول	ميتاكريلات الميثيل (للحافظات المكرويّة المتألّقة ضوئياً) [7]
N-ڤينيل كاربازول	ميتاكريلات الميثيل، معقّد ميتاكريلات اليوروبيوم [9,8]
9-(2،3- إبوكسي بروبيل)كاربازول	N- ڤينيل فتال إيميد [10]
إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-(2-سيانو -2-(4-نتروفينيل)-ڤينيل)-كاربازول -9- إيل]هكسيل	ميتاكريلات الميثيل [11]
إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-[2-(4-نتروفينيل)-ڤينيل]-كاربازول -9- إيل]هكسيل	ميتاكريلات الميثيل [11]
إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-(ثنائي فينيل -هيدرازونوميثيل)-كاربازول -9- إيل]هكسيل	ميتاكريلات الميثيل [11]

1.1. المونوميرات

يجري الحصول على الكاربازول بصفته أحد النواتج الثانوية من عمليّة تقطير قطران الفحم، ويمكن أن تتنوع وحدة الكاربازول بطرائق متعدّدة[11].

1.1.1. مونومير N- ڤينيل كاربازول

يمكن إدخال زمرة الڤينيل في الكاربازول بالتفاعل مع الأسيتيلين. إنّ مركّب N-ڤينيل كاربازول مركّب بلّوري صلب بنّي اللون، درجةُ انصهاره هي 63 درجة مئويّة.

في الغالب، لا يتكوّن پولي (N-ڤينيلْ كاربازول) PVK من مونومير واحد، أي مجرّد مونومير N-ڤينيل كاربازول، بل تضاف إليه مونوميرات مُشارِكة. يبيّن الجدول (1-1) والشكل (1-1) هذه المونوميرات المُشارِكة.

N- ڤينيل كاربازول

N- ڤينيل فتالْ إيميد

N- إيوكسي بروبيل–كاربازول

الشكل (1-1): مونوميرات مستعملة في بوليميرات (N- ڤينيل كاربازول) وبوليميراته المشتركة

2.1.1. المونوميرات ذات السلاسل الجانبيّة اللاخطيّة ضوئياً

لقد جرى اصطناع مونوميرات متعددة الوظائف، تُبدي بوليميراتها خواص لاخطيّة ضوئياً NLO، وناقلة ضوئياً في آن معاً[11]. تتطلّب اللاخطيّة الضوئية من المرتبة الثانية، ألاّ تقبل كامل المنظومة تناظراً مركزياً، لذلك يكون للمونوميرات بنية معقّدة نوعاً ما. يمكن إدخال هذه الوظائف باستعمال تفاعلات متعارفة في الكيمياء العضويّة.

كأمثلة على هذا النوع من المونوميرات نذكر إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-(2-سيانو -2-(4-نتروفينيل)-ڤينيل)-كاربازول-9-إيل] هكسيل، وكذلك إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-[2-(4-نتروفينيل)-ڤينيل]-كاربازول-9-إيل] هكسيل، وأخيراً إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-(ثنائي فينيل-هيدرازونوميثيل)-كاربازول-9-إيل] هكسيل.

يبيّن الشكل (1-2) هذه المونوميرات، ويمكن تكوين البوليميرات منها بالبلمَرة بالجذور الحرّة باستعمال البادئ 2،2′-آزو بيس إيزو بوتيرو نتريل (AIBN).

أظهرت دراسة الناقليّة الضوئيّة أنّ بعض هذه البوليميرات ناقلة ضوئياً بدون إضافة أي مُحسِّسات (Sensitizers)، أوعوامل ناقلة للشحنة.

الحمض 2– ميثيل أكريليك 6–[3–[2–سيانو–2–(4–نتروفينيل)–ڤنيل]–
كاربازول–9–إيل]هكسيل إستر

الحمض 2– ميثيل أكريليك 6–[3–[2–(4–نتروفينيل)–ڤينيل]–
كاربازول–9–إيل]هكسيل إستر

الحمض 2– ميثيل أكريليك 6–[3–(ثنائي فينيل–هيدرازونوميثيل)–
كاربازول–9–إيل]هكسيل إستر

الشكل (1-2): مونوميرات لتطبيقات الضوء اللاخطي [11]

3.1.1. الزجاج الجزيئي

تسمّى المواد اللامتبلّرة التي تكوّن أغشية ناقلة للشحنة، وناقلة ضوئياً، باسم الزجاج الجُزَيْئيّ [12]. كان لسنوات عديدة يُعتقد أنه يمكن للبوليميرات، وليس للمركّبات ذات الوزن الجُزَيْئيّ المنخفض، أن تُظْهر تزجُّجاً [13].

يجري تفريق المواد العضويّة اللامتبلّرة Amorphous إلى صنفين : المركّبات ذات الوزن الجُزَيْئيّ المنخفض والبوليميرات. عادة، يجري تصنيع الأجهزة المكوّنة من مركّبات ذات وزن جُزَيْئيّ منخفض بالتوضيع تحت الخلاء ، في حين يجري تصنيع الأجهزة المكوّنة من بوليميرات بطرائق الصب أوالطلي الدوامي (Spin-coating).

لقد جرت دراسة، المركّبات ذات الكتلة المولية المنخفضة والبوليميرات المؤسّسة على قاعدة ثلاثي الأريلْ أمين والكاربازول، دراسة واسعة في العديد من التطبيقات نظراً إلى ما تتمتّع به من خواص جيدة كمواد تألّقيّة وناقلة للثقوب [12].

يمكن تركيب بوليميرات بوحدات 3،3′-ثنائي الكاربازوليل في سلسلتها الرئيسة [14]. في الخطوة الأولى، يجري اصطناع ضُمامات (Adducts) ذات زمر يود معلّقة، كما في الشكل (1-3).

أمّا البوليميرات التي تحتوي في سلسلتها الرئيسة على وحدات ثنائي(كاربازول -3-إيل) فينيل أمين، و N،N′-ثنائي (كاربازول-3-إيل)-N،N′-ثنائي الفينيل -1،4-فينيلين ثنائي الأمين، فيجري تركيبها باستعمال تكثيف أولمان (Ullmann) المعدّل [15].

يُظهر الشكل (1-4) هذه الآليّة على نحو مبسّط. تتراوح درجة حرارة الانتقال الزجاجي بين 102 و 216 درجة مئويّة.

2.1. البلمرة والتصنيع

1.2.1. البلمرة

1.1.2.1.بولي (N- ڤينيل كاربازول)

يُعدّ بوليمير PVK أقدم البوليميرات الناقلة ضوئياً وأوسعها توصيفاً. إذ كان تقليدياً يستعمل مركّباً مع TNF في آلات تصوير الوثائق. ولكنّ مواد جديدة اقترِحت لهذه الغاية، نظراً إلى أنّ المنظومة PVK/TNF قليلة الحساسيّة الضوئيّة نسبيّاً، ولمركّب TNF درجة عالية من السميّة، كما إنّ الأغشية من PVK ضعيفة ميكانيكياً.

تُخفّض ذرّة الآزوت المرتبطة بزمرة الڤينيل الكثافة الإلكترونية في الزمرة بسبب مفعولها التحريضي، ولكنّ المفعول الميزوميري أو الطنيني لزوج إلكترونات الآزوت يطغى على المفعول التحريضي، مما يؤدي إلى تكوين منظومة π-إلكترونية مشتركة مترافقة. ولذلك تمكن بلمرة مونوميرات NVK مباشرة باستعمال بوادئ كاتيونيّة.

KJ, KJO$_3$, CH_3COOH

$FeCl_3$,$CHCl_3$

R = $(CH_2)_n$
KOH, BrRBr

الشكل (1-3) : اصطناع ضُمامات مناسبة لتكثيف أولمان

الشكل (1-4): تكثيف أولمان لوحدات كاربازول مع N،N′-ثنائي فينيل-1،4-فينيلين ثنائي الأمين

أمّا البلمرة الأنيونيّة لهذه المونوميرات فهي غير ممكنة، ولكن يمكن أن تخضع مركّبات الكاربازول التي تكون فيها زمرة الفينيل مرتبطة بالنواة العطريّة لبلمرة أنيونيّة.

يتبلمر NVK باستعمال بوادئ جذريّة. كما تمكن بلمرته باستعمال محفّزات زيغلر-ناتا (Ziegler-Natta)، أو البلمرة بانتقال الشحنة، أو البلمرة بالإشعاع، أو البلمرة الكهركيميائيّة.

البلمرة بالجذور الحرّة. تمكن بلمرة NVK بالاستعانة ببوادئ الجذور الحرّة، مثل AIBN أو البيروكسيدات. كما إنّ البلمرة الحراريّة ممكنة أيضاً إلاّ أنّ منتجاتها غير قابلة للتكرار.

يجري الحصول على PVK ذي وزن جُزَيْئي فائق الكبر بالبلمرة في محلول غير متجانس، باستعمال الميتانول\كحول تِرت-بوتيل مع جذر حر يتفكك عند درجة حرارة منخفضة مثل 2،2′-آزوبيس-(2،4-ثنائي ميثيل ڤالِرو نتريل) (ADMVN). في هذا المحلول، يكون معدّل بلمرة NVK متناسباً تقريباً مع تركيز ADMVN، وهذا ما يبرر الطبيعة غير المتجانسة لهذه البلمرة[16].

إذْ، لولا ذلك، لتناسب معدّل البلمرة مع الجذر التربيعي لتركيز البادئ. وفي درجة حرارة الغرفة يكون المتوسط الوزني للوزن الجُزَيْئي الذي نحصل عليه 3 230 000 دالتون.

ولمّا كان المونومير ميّالاً إلى تكوين كاتيونات، ففي الحالات التي لا تجري فيها محاصرة هذه الكاتيونات، قُلْ مثلاً في حالة مذيب بروتوني، يمكن لنمطي البلمرة بالجذر الحر وبالكاتيونات أن يتصاحبا معاً.

أمّا وجود إيثرات حلقيّة، مثل أوكسيد حلقي الهكسين (CHO) والتريوكسان، فلا يؤثر في البلمرة الجذرية لمونومير NVK مع AIBN.

بالمقابل، تتحسّن البلمرة تحسناً ملحوظاً بوجود $PH_2I^+PF_6^-$، الذي يميل إلى قبول إلكترون. في الحقيقة، إن وجود $PH_2I^+PF_6^-$ وCHO وNVK يكوّن بوليميراً مشتركاً تعاقبياً. يمكن تعليل ذلك بأنه يمكن تحويل جذر NVK المنتشر إلى الكاتيون الموافق بتفاعل انتقال إلكترون[17]. تستعمل البلمرة بالجذر الحرّ سواء كانت مُجملة (كتلية) أو في المعلّقات المائيّة في السيرورات التقنيّة.

البلمرة بزرع الجذور على الألياف الزجاجيّة. لقد رأينا مونومير NVK مزروعاً على ألياف زجاجيّة. في الخطوة الأولى يجري كيميائياً إلحاق مركّب آزو (azo) بسطح الألياف [18].

يجري تحقيق ذلك بتفاعل زمر الهيدروكسيل المعلّقة مع فائض من إيزوسيانات ثنائيّة الوظيفة، مثل ثنائي إيزوسيانات التولوين (TDI). وفي الخطوة الثانية، يجري تثبيت زمرة حمضيّة، أو زمرة هيدروكسيل حاوية بادئ آزو على السطح المعدّل. هناك بادئان اثنان هما 4،4′-آزوبيسْ-(4- سيانو - حمض بنتانويك) و 2،2′-آزوبيسْ -(2- سيانو بروبانول) يتمتعان بالزمر التفاعليّة الوظيفيّة المرجوّة. يبيّن الشكل (1-5) رسماً مبسّطاً لعمليّة إلحاق مركّب آزو بسطح الزجاج.

البلمرة والزرع على أنابيب نانويّة. تستعمل الموائع فوق الحرجة استعمالاً واسعاً في التعامل مع المواد المساميّة. فيمكن استعمال ثاني أوكسيد الكربون فوق الحرج في تشريب أنابيب كربون نانويّة بكل من NVK وAIBN مع بلمرة لاحقة [19].

ويمكن أيضاً الحصول على هذه الأنابيب الكربونية النانوية الوظيفيّة بالبلمرة الكهركيميائية من مونومير NVK [21,20]. هذه المواد مناسبة حيث يمكن استعمالها بصفتها مسارٍ في بطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن وفي المكثفات الكهربائية.

الشكل (1-5): إلحاق مركّبات آزو وظيفيّة على سطح زجاج باستعمال TDI

يمكن زرع بوليمير PVK على أنابيب كربونيّة نانويّة متعددة الجدران [22]. يجري الزرع بتفاعل جذري باستعمال AIBN في 1،2-ثنائي كلور البنزين بدرجة حرارة $70^{\circ}C$. وتتفعّل الأنابيب الكربونيّة النانويّة ببوادئ ذات جذور حرّة عندما تفتح روابطها من النمط π، وهي بهذا تساهم في تفاعل البلمرة. تتمتّع هذه المواد بقدرات كامنة يمكن استغلالها في التطبيقات البصريّة.

البلمرة المؤكسِدة في حاضنة. لقد جرى وصف بلمرة NVK في حاضنة (Matrix) من بولي (غليكول الإيثيلن) الذي يرمز إليه اختصاراً PEG، حيث استُعمل Ce^{4+} مؤكسداً[23]. ولقد تبيّن أنّ PEG يوفّر حاضنة مناسبة بهدف الحصول على محلول معقّد ثلاثي مستقر ومتجانس، وذلك على نحو أفضل مقارنة بـــ بولي (حمض الأكريليك)، أو بولي (N-ڤينيل-2-بيروليدون).

التنقية. إنّ لنقاء البوليمير تأثيراً حاسماً على مميّزاته الكهرفوتوغرافيّة، مثل الناقليّة الضوئيّة والحساسيّة الضوئيّة. إذْ نحتاج إلى محتوى أقلّ من 100 ppm (مئة جزء من المليون) بالنسبة إلى المونومير. ولكن بقطع النظر عن طريقة التحضير، يكون البوليمير ملوّثاً بنسبة تصل إلى 6 في المئة بالمونومير NVK، حتّى 500 ppm كاربازول وأنتراسين، بالإضافة إلى مركّبات الكبريت في مجال الأجزاء بالمليون[24].

تمكن تنقية PVK بالترسيب. يجري حلُّ المادة البوليميريّة بواسطة مذيبٍ مناسب، مثل N،N-ثنائي ميثيل فورمْ أميد، أو رباعي هيدروفوران (THF)، أو البنزين، أو التولوين، أو كلوريد الميثيلين، ثُمّ يجري ترسيب المادة البوليميريّة بإضافة الميثانول. ينبغي تكرار عمليّة الترسيب عدّة مرّات. تحتاج عمليّة الترسيب إلى قدور كبيرة، إذْ سرعان ما تتخثّر المادّة.

هناك طريقة أخرى تستعمل حمضاً لاعضوياً لربط المركِّبات الأساسيّة. فيمكن خفض مستوى NVK في PVK إلى مقدار أقلّ من 25 ppm وذلك بمعالجة PVK في محلول من حمض قوي. ثُم يُسترجع البوليمير بشكله النقي بترسيبه ابتداء من محلول مع مادّة لا مذيبة[25].

الاستخلاص. هناك مَنْ يدّعي أنّ عمليّة استخلاص تهدف إلى التخلّص من الشوائب تؤدّي إلى نتائج أفضل من عمليّة الترسيب ضمن محاليل عضويّة[24]. يجري استعمال جهاز أساسه مبدأ سوكسلِت (Soxhlet) في عمليّة الاستخلاص، أما عوامل الاستخلاص فهي مواد لا مذيبة، لا تسبّب انتباجاً ملحوظاً مثل أسيتات الإيثيل.

ويمكن بعد ذلك استرجاع المادّة المذيبة المحمّلة بالشوائب بتقطيرها. ومقارنة بتقانات الترسيب المعهودة، فإنّ لعمليّة الاستخلاص هذه الفوائد التالية :

1. تحتاج فقط إلى حوالى 10 إلى 20% من المادّة المذيبة.
2. الزمن اللازم لهذه العمليّة أقصر إلى حدّ بعيد.

لنتأمّل حالة عيّنة من PVK كانت تحوي من الشوائب: 4,2 في المئة من NVK، و0.1 في المئة من الكاربازول، وبعض الأنتراسين في مجال الأجزاء بالمليون. بعد عمليّة استخلاص بواسطة أسيتات الإيثيل بدرجة حرارة $70^\circ C$، احتوت العيّنة على $150-200\,ppm$ من الفينيل كاربازول بعد مضي ثماني ساعات، وجرى العثور على أقلّ من $50\,ppm$ بعد مضي 72 ساعة. أما المحتوى من الكاربازول فقد كان أقل من حدّ الكشف.

المواد المتألّقة كهربائياً (Electroluminescent materials). يجري استعمال البلمرة الجذريّة، في تحضير مواد تتألّق كهربائياً، مكوّنة من بوليميرات مشتركة متناوبة من مونوميرات ناقلة للثقوب وأخرى ناقلة للإلكترونات [26].

تقليدياً، يجري استعمال مشتقات ثنائي الأمين، التي تشتمل على مواد عضويّة منخفضة الوزن الجُزَيْئي مثل آريل أمين، بصفتها مواد عضويّة تمتلك قدرات ناقلة للثقوب. على سبيل المثال : N،N′-بيسْ-(3-ميثيل فينيل)-N،N′-ثنائي فينيل بنزيدين، (TPD) ومواد ذات جُزَيْئات عضويّة ضخمة مثل PVK. وكمادّة ناقلة للإلكترونات نذكر 2-(4-بيفينيليل)-5-(4-ترِت-بوتيل فينيل)-1،3،4-أوكساديازول (PBD). ومع ذلك، تتمتّع البوليميرات التي تمتلك الوظيفتين معاً ببعض الميزات.

كما يمكن استعمال مشتقات الكاربازول، مثل NVK و3،6-ثنائي الميثيل-9-فينيل كاربازول، كمونوميرات ناقلة للثقوب. في حين يمكن استعمال مشتقات الأوكسيدازول، وعلى التفضيل 2-α-نفتيل-5-(4-فينيل فينيل)-1،3،4-أوكساديازول، بصفتها مونوميرات ناقلة للإلكترونات. ومن جهة منظومات المحفّزات، فيفضّل AIBN و1،1′-آزوبيسْ-(1-أسيتوكسي-1-فينيل إيثان) على البقيّة.

البلمرة الضوئيّة. لقد كان المعدّل الشامل للبلمرة الجذرية في المحلول لمونومير NVK في THF – في درجات حرارة تتراوح بين $-20^\circ C$ و $20^\circ C$، مع بادئ ضوئي ADMVN، كبادئ جذري – متناسباً مع الجذر التربيعي لتركيز البادئ. ولقد جرى الحصول على متوسط وزني للوزن الجُزَيْئي مساوياً 510,000 دالتون في درجات حرارة منخفضة، وبوجود تراكيز صغيرة للبادئ[30,29]. الأمر نفسه صحيح عند استعمال 1،1،2،2- رباعي كلورالإيثان بصفته مذيباً[31].

استُعملت طريقة الليزر النبضي لتعيين ثابت معدّل انتشار التفاعل[27]. ومنعاً من وقوع تداخل مع إثارة المونومير، فلقد جرى اختيار بادئ جذري يمتص حتّى 410 nm، ومن بينها نجد البادئ الجذري: 2-بنزيل-2-ثنائي ميثيل أمينو-1-(4-مورفولينو فينيل) بوتانون-1 (Irgacure™ 369, Ciba). وعند استعمال 2،2-ثنائي ميثوكسي-2-فينيل أسيتوفنون، بصفته بادئاً ضوئيّاً لم يكن الوصول إلى ثوابت معدّلات الانتشار ممكناً عند درجات حرارة تتجاوز $20^\circ C$.

يُعتقد أن المونومير يُثار بضوء ليزر نبضي عند 355 nm، ويساهم في المبادرة عن طريق تكوين جذور حرّة[28]. لهذا السبب، يمكن أن تختلف النتائج عمّا نُشر سابقاً. يبيّن الجدول (1−2) مُعاملات آرينوس (Arrhenius).

الجدول (1−2): مُعاملات آرينوس لثوابت الانتشار لمونومير NVK

$A(l\ mol^{-1}s^{-1})$	E_a (kJ mol^{-1})	المراجع
2.20×10^8	27.4	27
3.60×10^7	22.8	28

المواد المركّبة النانويّة. لقد استعرض الباحثان بيزواس و راي (Biswas & Ray)[32] تقانات تصنيع المواد المركّبة النانويّة. وهي تتألف مما يلي :

1. تشريب وتضمين المونومير في الصلصال.
2. البلمرة.
3. تقشّر الصلصال.

يمكن تحضير المواد المركّبة النانويّة من النمط بوليمر−صلصال، بإقحام NVK في صلصال مونْموريونيت(*) (montmorillonite) ثُمّ نتبع ذلك ببلمرة ذات بادئ ضوئي باستعمال ملح ثلاثي أريل سلفونيوم[33].

ويمكن تحضير المواد المركّبة النانويّة على قاعدة أوكسيد الألمنيوم، والبولي بيرول (PPY) و PVK، بترسيب PVK في معلّق لجُسَيْمات أوكسيد الألمنيوم المطليّة بالبولي بيرول[35,34]. تجري إضافة المادة المركّبة PPY/Al_2O_3 إلى محلول طيني من بودرة أوكسيد الألمنيوم، والبيرول، وبلا ماء كلوريد الحديد $FeCl_3$.

(*) صلصال مونموريونيت سُمّي نسبة إلى بلدة Mont Morillon في فرنسا (المترجم).

بعد ذلك يُضاف إلى المعلّق محلول PVK في THF. فيترسّب PVK على جُسَيْمات PPY/Al_2O_3 المتشكلة سابقاً. وتكون الناقليّة الكهربائيّة أعلى بشكل ملحوظ من ناقليّة البوليمير منفرداً.

البلمرة وفق زيغلر–ناتا (Ziegler-Natta). تمكن بلمرة NVK وغيره من المونوميرات مثل الإيثرات الڤينيلية، و1،5-هكسادين، وثنائي هيدروفوران، ثنائي هيدروبيران، باستعمال بوادئ مثل معقّد خماسي ميثيل حلقي بنتادينيل التيتانيوم أو الهافنيوم أو الزيركونيوم، وذلك بوجود بادئ بوراني مشارك، مثل [36]

$B(C_6F_5)$ أو $B(C_6H_5)(C_6F_5)_2$

تجري البلمرة في درجة حرارة $-78^{\circ}C$. في الحقيقة، أنه من غير الواضح إذا كانت البلمرة تحدث وفق آليّة تساندية، إذ من الممكن أن يحدث ذلك مترافقاً مع آليّة كاتيونيّة معروفة بأنها أسرع.

البلمرة الكاتيونيّة. إنّ NVK تفاعلي جدّاً تجاه بوادئ البلمرة الكاتيونيّة، مثل أحماض البروتون، وأحماض لويس (Lewis)، والأملاح المعدنيّة، وغيرها. لتوضيح هذه التفاعليّة تجاه البلمرة، فقد أُثبت أنه حتّى شعيرات الكربون يمكنها أن تبدأ بلمرة كاتيونيّة [37].

يمكن لكلٍّ من الإضافة وانتقال الإلكترون أن تحدثا معاً بصفتهما آليّتي مبادرة، لأن العديد من البوادئ الكاتيونيّة هي في الوقت نفسه متقبلات للإلكترونات.

إنّ ثابت معدّل الانتشار أعلى بمقدار 10^5 مرة مما هو ملحوظ في حالة البلمرة الجذرية. يعتمد معدّل البلمرة على ما اذا كانت تشارك في الآليّة شواردُ حرة، أو أزواجٌ شارديّة. حيث إنّ الأزواج الشارديّة هي إلى حد ما أقل تفاعليّة من الشوارد الحرة.

يستعمل NVK بصفته مُحسِّساً في البلمرة الضوئية الكاتيونيّة، فالتراكيب القابلة للبلمرة الكاتيونيّة أو القابلة للإنضاج ضوئياً، تحوي عادة مونوميرات أو أوليغوميرات ذات وظائف إيبوكسية أو إيثرية، إضافة إلى بادئ ضوئي. إنّ البوادئ الضوئيّة ذات الاستعمال الأكثر شيوعاً في البلمرة الكاتيونيّة المحفّزة ضوئياً والفاتحة للحلقات هي أملاح ثنائي أريل اليودونيوم، أو أملاح ثلاثي أريل السلفونيوم.

يجري استعمال محسّسات ضوئيّة بهدف زيادة الإنضاج، وهذا ما يزيد مقدار استجابة البوادئ الضوئيّة لأطوال الموجات الأكبر. ولهذا فقد جرى استعمال مركّبات عطريّة متعدّدة النوى غنيّة بالإلكترونات مثل الأنتراسين بيرين، والبيريلين، والكورونين، و 9،10- ثنائي فينيل إثينيل أنتراسين، ومركبات الكاربازول.

معظم هذه المركّبات العطريّة المتعددة النوى هي حقيقة سامّة، ومن الممكن أن تكون مسبّبة للسرطان. وللالتفاف على هذه العقبات، فقد جرى استعمال محسِّسات ضوئيّة قابلة للبلمرة، أو بوليميراتها، مثل 9-(2،3-إيبوكسي بروبيل)كاربازول أي N-غليسيديل كاربازول أو 9-(2-ڤينيل أوكسي إيثيل)كاربازول[38].

إنّ أغشية بولي((N-إيبوكسي بروبيل)كاربازول) (PEPC) حساسة ضوئياً فقط قرب مجال الأشعّة فوق البنفسجيّة. في حين تُظهر المواد المركّبة من البولي إيميدات مع PEPC ومشتقاته ثنائيّة الكلور، أو ثنائيّة البروم حساسيّة كهرضوئيّة ملموسة في مجال الضوء المرئي وقرب مجال الأشعّة فوق البنفسجيّة[39].

لقد أُثبِتَ أنّ كلاًّ من المونومير NVK والبوليمير PVK بصفتهما مُحسِّسين ضوئيين يتصرفان على نحو متماثل. أما البوليميرات المشتركة من NVK مع الثنائي إيثيل فومارات، فقد أظهرت قابليّة انحلال عالية في هذه المونوميرات. ولقد ظهر تحسّن ملحوظ في الاستجابة الضوئيّة للبلمرة بالمحسّسات الضوئيّة باستعمال أشعّة فوق البنفسجيّة واسعة الطيف، وذلك مقارنةً بتجارب في غياب المحسّسات الضوئيّة. أما البوليميرات المشتركة فتُحضّر مع AIBN.

إنّ NVK، مع غيره من المونوميرات القابلة للبلمرة الكاتيونيّة، مُناسبٌ للمواد الهجينة من نمط لاعضوي/عضوي مُضيف–ضيف. يجري تحضير هذه المواد الهجينة بالبلمرة في مسامّات الزيوليت[41,40]. حيث تتكوّن بوليميرات معرّفة تعريفاً جيداً في شروط الحيّز الضيّق الذي تتيحه المسامات.

وباستعمال تقنيّة بلمرة كاتيونيّة تعاقبية جرى تحضير بوليميرات مشتركة ثلاثيّة الكتلة مكوّنة من NVK، و 4-(1-بيرينيل)بوتيل ڤينيل إيثر، و 2-كلور الإيثيل ڤينيل إيثر[42]. وبعد ذلك جرى تفعيل هذا البوليمير المشترك كتلي التعاقب باستعمال 2-(4- هيدروكسي فينيل)-5-فينيل-1،3،4-أوكساديازول، بتفاعل الكلور في الكِسرة (Moiety) 2-كلور الإيثيل إيثر. إنّ إجرائيّة التعديل موضّحة في الشكل (1-6). أعطت الديودات المُصدِرة للضوء LED المصنّعة من هذه المادّة تألّقاً كهربائياً منخفضاً.

البلمرة بانتقال الشحنة. يُنظر دوماً إلى البلمرة بانتقال الشحنة على أنها آليّة خاصّة، مع أنه يمكن تعليلها بصفتها آليّة كاتيونيّة تشتمل على اثناني الشاردة(*) Zwitterion.

الشكل (1-6): تغيير زمر الكلور المتدلية مع 2-(4-**هيدروكسي فينيل**)-5-**فينيل** -1،3،4-**أوكساديازول**

تحدث غالباً أثناء البلمرة بانتقال الشحنات تفاعلات جانبيّة تولّد مركّبات منخفضة الوزن الجزيئي. إنّ عوامل انتقال الشحنة في حالة NVK التي تؤدّي إلى مبادرة البلمرة بانتقال الشحنة تضم مواد متقبّلة للإلكترونات، مثل رباعي سيانو الإيثيلين[43]، ومحاليل ثاني أوكسيد الآزوت وثاني أوكسيد الكبريت في ثنائي كلور الإيثان[44]. تكون البلمرة سريعة في حالة ثاني أوكسيد الآزوت وهي بطيئة في حالة ثاني أوكسيد الكبريت. يوضّح الشكل (1-7) آلية المبادرة هذه.

يمكن استبعاد وجود آلية جذرية، لأن المثبّط ذا الجذر الحر 2،2-ثنائي فينيل-1-بيكريل-هيدرازيل، لا يثبّط البلمرة التي بدأها (استهلّها) ثاني أوكسيد الآزوت.

الشكل (1-7): البلمرة الكاتيونيّة لمونومير NVK

(*) اثناني الشاردة هو نوع كيميائي معتدل كهربائياً إلا أنّ الذرات التي تكوّنه تحمل شحنات كهربائيّة صوريّة (المترجم).

البلمرة بانتقال السلسلة العكوس (RAFT). تُربَط وحدة الكاربازول في پولي (N-إيثيل-3-ڤينيل كاربازول) مباشرة بسلسلة البوليمير الرئيسة. ويمكن اصطناعها بالبلمرة بانتقال السلسلة العكوس من نمط إضافة – تجزئة، أو اختصاراً البلمرة بانتقال السلسلة العكوس (Reversible Addition-Fragmentation Transfer) [45].

تتراوح التشتُّتيّة البوليميريّة (polydispersity) للمقدار M_w/M_n بين 1.15 و1.29 في هذه البوليميرات. في حالة البلمرة بانتقال السلسلة العكوس، تجري بلمرة N-إيثيل-3-ڤينيل كاربازول (E3VC) مع AIBN بوجود بنزيل-1-بيرول كاربو ثنائي ثيوات بصفته عامل انتقال السلسلة (CTA). وتتبع حركيّة البلمرة قانوناً خطيّاً من المرتبة الأولى، فيزداد الوزن الجُزَيْئيّ على نحو متناسب مع التحوّل. إضافة إلى ذلك، هناك علاقة خطيّة بين الوزن الجُزَيْئيّ، ونسبة المونومير إلى عامل انتقال السلسلة.

يمكن تمديد سلسلة بوليمير E3VC المنتهي بثنائي ثيوكاربامات، لتكوين بوليميرات مشتركة تعاقبية مع البولي (الستيرين) (PS). تُصدر هذه البوليميرات المشتركة التعاقبية ضوءاً منبعثاً من إصدار إكسيميري (Excimer emission) عند 454 nm مع تألّق فَلْوري (Fluorescence) أزرق. تبقى هذه البوليميرات مستقرّة حرارياً عند درجات حرارة تفوق 350 درجة مئويّة في جو من الآزوت [45].

البلمرة الكهركيميائيّة. تتيح عمليّة البلمرة الكهركيميائيّة على نحو مُناسب إمكانيّة توضيع غشاء ناقل من PVK على سطح مسرى العمل [46].

تعطي البلمرة الكهركيميائيّة لمونومير NVK في مذيبات عضويّة مثل ثنائي كلور الميتان والأسيتونتريل، بوليمير PVK أبيض اللون غير ناقل، وبوليمير PVK أخضر اللون ناقلاً في آن واحد. يترسّب البوليمير غير الناقل في المحلول الكهرليتي، في حين يغطّي البوليمير الناقل سطح المسرى بغشاء أخضر اللون.

في محلول الديوكسان– H_2SO_4، لا يتكوّن بوليمير ناقلٌ على سطح المسرى، وذلك في تجارب التحليل الكهربائي التي كانت فيها تراكيز حمض الكبريت أقلّ من 2.0 M. ولكن لوحظ تكوّن PVK ناقل عند تراكيز أخفض للحمض عند الاستعاضة عن الإيثانول. يمكن إرجاع الظاهرة إلى تفكّك (تشرّد) أكبر يصيب الحمض بوجود الإيثانول.

يمكن توصيف الأغشيّة البوليميريّة على سطح بعد إزالتها عنه باستعمال أطياف مطيافيّة رامان (Raman).

يمكن النظر إلى تكوّن PVK ناقل على أنه عمليّة أكسدة مصعديّة لهذا البوليمير عبر جذور الكاربازول الكاتيونيّة، التي تتجمّع مثنى مثنى لتكوّن مادّة مشبكة، كما يظهر في الشكل (1-8).

إنّ تبعيّة المقاومة الكهربائيّة لهذا البوليمير إلى درجة الحرارة بين 30 و125 درجة مئويّة، تفسح المجال لاستعماله محسّاً حرارياً [47]. وعندما يجري تثبيت بلّورات الكاربازول على سطح مسرى، يمكن تحقيق الديمرة (Dimerization) والبلمرة بالأكسدة في الحالة الصلبة [48]. وباستعمال أساليب الطباعة النانويّة الكهركيميائيّة، يمكن تصنيع نماذج نانويّة ناقلة اعتماداً على التشبيك التصالبي (Crosslinking) المؤكسد لبوليمير PVK [49].

2.1.2.1. المواد المركّبة من نمط N-ڤينيل كاربازول/بيرول

لقد أظهرت الأغشية المرنة المحضّرة بالبلمرة الكهركيميائيّة الليزريّة لمزيج من NVK والبيرول بوجود كهرليت مكوّن من كلوريد الميثيلين مع بركلورات رباعي بوتيل الأمونيوم، ناقليّة تعادل $10\ \mathrm{S\,cm^{-1}}$ وذلك في درجة حرارة الغرفة [50].
ويُقترح أنّ درجة البلمرة في المواد المركّبة التي يجري تصنيعها بالبلمرة الكهركيميائيّة الليزريّة يمكن أن تكون أعلى منها في حالة البلمرة الكهركيميائيّة وحدها. إذ تتغيّر ناقليّة المواد المركّبة مع كثافة الطاقة الليزريّة بمقدار مرتبة واحدة في الكِبَر. ومن ناحية أخرى، عند طاقة ليزريّة مثبّتة عند $7\ \mathrm{mJ\,cm^{-2}}$، لا تتعلّق ناقليّة المواد المركّبة كثيراً بنسبة المونوميرات.

لقد جرى تصنيع جُسَيْمات نانويّة من نمط (قلب وقالب) (Core-shell)، مع البولي بيرول بصفته قلباً، وبوليمير PVK بصفته قالباً، بالبلمرة بالتشتيت لجسيمات نانويّة [51]. ويمكن توليف مقدار سماكة القالب من PVK بتغيير مقدار مونومير NVK المضاف. تُبدي هذه البوليميرات درجة عالية من الناقليّة والتألّق الفَلْوري.

الشكل (1-8) : الأكسدة المصعديّة وتشبيك تصالبي لبوليمير PVK [46]

2.2.1. مركّبات أخرى للڤينيل كاربازول

1.2.2.1. تقارن غرينيارد (Grignard)

يمكن قَرْن مركّبات 3-هالو-6-هالو مغنزيزيو-9-ألكيل-9H-كاربازول بوجود محفّزات البالاديوم، بطريقة تفاعلات غرينيارد [52]. ويبيّن التحليل البنيوي للبوليمير أنّ وحدات الكاربازول المتكرّرة ترتبط فقط في الموقعين 3 و6.

2.2.2.1. البلمرة الآنيونيّة

من المتعارف أنّ NVK نفسه لا يتبلمر عند معالجته بمركّب نظامي بوتيل الليثيوم في THF [53]، ولكنه ليس خاملاً تماماً. إذ يتكوّن الكاربازول والإثين (الإثيلين) بصفتهما نواتج التفاعل.

في الجهة المُقابلة، فقد أُشير حديثاً إلى بلمرة مشتركة آنيونيّة لمونومير NVK مع الفولرينات C_{60}. تجري مبادرة البلمرة باستعمال نفتالين الليثيوم. بالمُقابل، فإنّ أملاح الفولرين متعدّدة الأنيونات لا تبادر بلمرة NVK أو أيّة مونوميرات أخرى [54].

يمكن تحضير E3VC بتفاعل ڤيتيغ (Wittig) لمركّب 9-إيثيل-3-كاربازول كربوكس ألدهيد في THF. تمكن بلمرة هذه المونومير أنيونيّاً باستعمال نظامي بوتيل الليثيوم بصفته بادئاً. وبعدئذ يمكن تحضير بوليميرات مشتركة تعاقبية مع الستيرين. تظهر هذه البوليميرات تألّقاً ضوئياً (Photoluminescence) أزرق اللون[55].

3.1. الخواص

يتركّز الاهتمام بهذه البوليميرات على خواصها الكهربائيّة، وذلك نظراً إلى استخداماتها في التطبيقات الكهربائيّة.

1.3.1. الأطوار البلّوريّة السائلة

يمكن أن يشكّل PVK بوليميرات بلّوريّة سائلة، إنّ أخفض درجة بلمرة لبوليمير PVK يمكن عندها أنّ يشكّل طوراً بلّورياً سائلاً مستقرّاً هي في المجال بين 150 و200 دالتون، وهذا أعلى بشكل ملحوظ من مقدار 50 دالتون الذي تتمتّع به معظم البوليميرات البلّوريّة السائلة التقليديّة ذات السلسلة الجانبيّة[56].

1.1.3.1. المواد الناقلة للشحنة

تعتبر البوليميرات القائمة على كِسرة الكاربازول جذّابة من جهة كونها مواد موصلة ضوئياً، وناقلة للشحنات، لأن كِسرة الكاربازول تكوّن بسهولة نسبيّة جذوراً كاتيونيّة مستقرّة، وأكثر من ذلك، يمكن تعديل حلقة الكاربازول باستعمال بدائل متنوّعة. إضافة إلى ما سبق، يتمتّع صف هذه المادة باستقرار حراري وكيميائي ضوئي عاليين.

تشمل المواد الناقلة للشحنة موادَّ ناقلة للثقوب الموجبة، وأخرى ناقلة للإلكترونات. تضمّ الأمثلة على مواد ناقلة للإلكترونات موادَ متقبّلة للإلكترونات، مثل:

- الكلوروأنيل، والبروموأنيل.
- رباعي سيانو الإيثيلين، ورباعي سيانو كينو ثنائي الميثان.
- 2،4،7-ثلاثي نترو -9-فلورينون، و 2،4،5،7-رباعي نترو -9-فلورينون.
- 2،4،5،7-رباعي نترو كسانثون، و 2،4،8-ثلاثي نترو ثيوكسانثون.
- 1،3،7-ثلاثي نترو ثنائي بنزو ثيوفين -5،5- ثنائي الأوكسيد.
- مشتقات البنزوكينون.

أمّا مشتقات PVK فهي أمثلة على مواد ناقلة للثقوب الموجبة[57]. وفيما يلي موادّ أخرى من هذا النوع:

- پولي-γ-كاربازوليل إيثيل غلوتامات، ونواتج تكاثف البيرين–فورم ألدهيد.
- پولي (ڤينيل بيرين)، و پولي (ڤينيل فينانثرين)، و پولي (سيلان).
- مشتقات الأوكسازول، والأوكساديازول.
- مشتقات الإيميدازول.
- مشتقات الأريل أمين.
- مشتقات الستيلبين،
- ومشتقات الأريل ميثان.

يمكن استعمال هذه المواد في راتنجات رابطة. ولكن عند استعمال PVK، الشائع بكونه مادّة ناقلة للثقوب، تواجهنا مشكلة معروفة حيث تسعى زمر الكاربازول المتجاورة إلى التكدّس بعضاً على بعضٍ مكوّنةً إكسيميرات(*). إنّ تكوّنَ الإكسيميرات يشكّل معضلة، لأنها يمكن أن تعمل كأفخاخ للشحنات، وتعيق انتقال الشحنة، أو تعمل، عند استعمالها مع مواد مُصدرة للضوء، على إعاقة إصدار الضوء[58]. وعليه فقد جرى اقتراح البوليميرات المشتركة للمركّبات المبيّنة في الشكل (1-9).

2.1.3.1. مبدأ التصوير الكهرفوتوغرافي

يتأسّس مبدأ التصوير الكهرفوتوغرافي، المعروف بالاسم الشائع : كزيروغرافيا، على تشكُّل صورة كهربائيّة ساكنة كامنة على سطح تصوير، وذلك عن طريق البدء بشحن السطح شحناً منتظماً كهربائياً ساكناً في الظلمة، ثُم تعريض هذا السطح المشحون للضوء وصورة الظلّ.

تصبح المساحات التي يصيبها الضوء من طبقة التصوير موصلة، وتنتشر الشحنة الكهربائيّة الساكنة انتقائياً في هذه المناطق المعرّضة للأشعّة الضوئيّة. بعد تعرّض الموصل الضوئي للضوء، تُظهّر الصورة الكهربائيّة الساكنة الكامنة على السطح الحامل لتصبح مرئيّة باستعمال مادّة ملّونة مقسّمة بعناية وحسّاسة كهربائيّاً، أي حبر الطباعة. يجري جذب حبر الطباعة إلى تلك المناطق من السطح الحامل للصورة، التي تحتفظ بشحنة كهربائيّة ساكنة، فيشكّل المسحوق بذلك صورة مرئيّة.

(*) الإكسيميرات هي جزيئات مُثارة (المترجم).

يمكن بعد ذلك تثبيت الصورة المظهّرة تثبيتاً دائماً على الموصل الضوئي، عندما تكون طبقة التصوير غير معدّة لإعادة الاستعمال. أما في حالة أنظمة النسخ الورقي، فيجري تظهير الصورة الكامنة على سطح التصوير لموصل ضوئي قابل لإعادة الاستعمال، أو تُنقل إلى سطح آخر، مثل ورقة، ثُمّ تُظهّر بعد ذلك.

في حالة أنظمة النسخ الورقي، ينبغي أن تكون المواد المستعملة في طبقة الموصل الضوئي، قادرة على التبديل السريع من الحالة الموصلة إلى الحالة اللاموصلة، وبالعكس. وذلك لتتيح الاستعمال الدوري لسطح التصوير.

إنّ فشل المادّة في العودة إلى حالتها اللاموصلة، قبل بدء متتالية الشحن اللاحقة، يؤدي إلى تناقص قابليّة الشحن العظمى للموصل الضوئي. تسمّى هذه الظاهرة "تعباً"، ويمكن تجنّبها باختيار مواد موصلة ضوئياً ذات قدرة على التبديل السريع.

المواد المناسبة للاستعمال في مثل هذه الأنظمة تشمل الأنتراسين، والكبريت والسيلينيوم. إضافة إلى الأنتراسين، فقد جرى تركيز الاهتمام في مجال التصوير الكهرفوتوغرافي على مواد عضويّة موصلة ضوئياً أكثر جاذبيّة لبوليمير PVK. تُظهر بوليميرات الڤينيل كاربازول، عند تحسيسها باستعمال TNF، استجابة ضوئيّة، وخصائص إزالة الشحن جيدتين، إضافة إلى معدّل منخفض لاضمحلال العتمة[*] (Dark decay). ومع ذلك، فإن اضمحلال العتمة يتوقف على استقطاب شحنة السطح.

إنّ التركيز الأعظم للمُحسِّس محدّد ببعض القيود. إذْ يمكن أن تؤدي كميات كبيرة من المحسِّس، إلى خواص سيّئة للتركيب المُحسَّس من الناحيتين الميكانيكيّة أو الموصلية الضوئية.

فمثلاً، يمكن أن تؤدي الإضافة المفرطة للمُحسِّس إلى تبلّره. ويمكن لبعض المُحسِّسات –حتّى في تراكيز منخفضة– أن تسبّب حساسيّة عالية للتركيب، إلى درجة أنّ التيار الضوئي المولّد عند التعرّض يبقى إلى ما بعد توقّف الإضاءة فترة طويلة نسبيّاً. بديلاً عن التحسيس بالإضافات، جرى طرح معقّدات انتقال الشحنات ضمن الجُزَيْئات، حيث تتوضّع وظيفتا مانح الإلكترون، ومتقبّل الإلكترون على عمود فقري مشترك ڤينيلي. نجد أمثلة على ذلك في بوليميرات الڤينيل النتراتيّة : پولي (أسِنَفْتيلين)، وپولي (9-ڤينيل كاربازول)، وپولي (1-ڤينيل نفتالين) [59]، والبوليميرات المشتركة من 3،6- ثنائي فينيل-

---

[*] اضمحلال العتمة هو اضمحلال صورة ذات شحنة كهربائيّة ساكنة ناتج من بقائها فترة طويلة في العتمة (المترجم).

ڤينيل كاربازول، و 3،6-ثنائي نترو-9-ڤينيل كاربازول [60]. والبوليميرات المشتركة من NVK و N-ڤينيل فتالْ إيميد [10].

عند انتقال طاقة إثارة ثلاثيّةٍ ضمن الجُزَيء، من مانح حامل للّون (كروموفور) (Chromophore) مكوّن من الفتالْ إيميد والكاربازول، إلى متقبّل حامل للّون من النفتالين، وقع انتقال كامل لطاقة إثارة الثلاثيّة، عندما كانت حوامل اللون مفصولة بزمر الميثيلين [61].

من المعتقد أنّ الشروط الخاصّة الموضوعة على الوظائف المانحة للإلكترونات وتلك المتقبلة للإلكترونات تحسِّن إمكانيّة تفاعل انتقال الشحنة. إضافة إلى ذلك يجب تحقيق بعض المتطلّبات المتعلّقة بالتماكب الدوراني (الامتثال) والفراغي، بهدف تسهيل حدوث تداخل فعّال لمدارات مانح الإلكترون ومتقبّله اللازمة لحدوث هذا النوع من تفاعل انتقال الشحنة.

$CH=CH_2$

9- [4'-(كاربازول-9-إيل)[1،1'-ثنائي فينيل]-4-إيل]-3-ڤينيل كاربازول

$CH=CH_2$

$CH=CH_2$

N- ڤينيل كاربازول

$O-CH_3$

الشكل (1-9) : مونوميرات مشتركة للمواد الناقلة للشحنة [58]

2.3.1. الخواص الضوئيّة

يُعدّ بولي (1-هكسيل-3،4-ثنائي ميثيل-3،5-بيروليلين) (PHDP) بديلاً لبولي (N-فينيل كاربازول). فهو ينحل تماماً في المذيبات العضويّة المألوفة، وتمكن مقارنة تألّقه الضوئي بذلك الموافق لبوليمير PVK، إلاّ أنّ فعاليته الكموميّة تفوق بمرّتين ونصف المرّة فعاليّة PVK [62].

تُسبّب الأشعّة فوق البنفسجيّة تغييرات عميقة في الخواص الفيزيائيّة والفيزيائيّة الضوئيّة لبوليمير PVK. تترافق هذه التغييرات مع تعديلات في البنية الكيميائيّة للبوليمير[63]. جُلّ ما يحدث في المرحلة الابتدائيّة للتشعيع هو تشبيك تصالبي. يُصبح عندها البوليمير غير قابل للانحلال. ثُمّ يُلاحظ انخفاض في الوزن الجزيئي مما يدلّ على تحلّل البوليمير.

4.1. تطبيقات

1.4.1. أفلام (أغشية) التصوير الكهرفوتوغرافي

1.1.4.1. الموصليّة الضوئيّة

يمكن تحليل الموصليّة الضوئيّة إلى عدّة خطوات :

1. امتصاص الأشعّة.
2. تكوّن الإكسيتونات. الإكسيتون هو حالة مُثارة ما زال فيها الإلكترون مرتبطاً بالحاضنة، ولكنّ الحاضنة تسعى إلى تكوين فجوة مشحونة. بكلمات أخرى، الإكسيتون هو زوج مكوّن من إلكترون وثقب شحنة.
3. تكوّن شحنات متحرّكة. تنفصل الإكسيتونات بمساعدة المواقع المانحة للإلكترونات وتلك المتقبّلة له المتوفّرة في المادّة متحوّلة إلى شحنات متحرّكة.
4. ثُمّ إعادة تجمّع الشحنات.

تمتص زمرة الكاربازول الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجيّة. لذلك يمكن لبوليميرات من هذا النوع أن تصبح موصلة ضوئياً فقط في هذا المجال. ولكن يمكن إضافة مُحسّسات ملوّنة لإزاحة الموصليّة الضوئيّة إلى المجال المرئي.

بعد تكوّن الإكسيتونات، تصبح الشحنات أكثر انفصالاً. ويعتبر مدى الكفاءة التي يجري فيها تحوّل الإكسيتونات إلى شحنات حرّة، عاملاً مهمّا في مقدار العائد النهائي من الشحنات. يمكن تحسين هذا العائد بالإشابة بمُتقبّلات إلكترونات، أو بصياغة الجُزَيْئات مع إدخال مُتقبّلات إلكترونات كبدائل أو سلاسل جانبيّة. يمكن للآليّات ضمن الجُزَيْئيّة أو ما بين الجُزَيْئات، وللحقول الكهربائيّة أن تؤثّر في عمليّة انفصال الشحنات [64]. يمكن تخيّل انتقال الشحنات وكأنّ تكوّن ثقب مشحون يعني حذف إلكترون. يمكن ملء الثقب بإلكترون من موقع مُجاور، وهذا بدوره يكوّن ثقباً موجباً آخر في ذلك الموقع. بهذه الطريقة، يتحرّك الثقب وضوحاً، مُحدثاً من ثَمّ انتقالاً للشحنة.

تُعيق تفاعلات إعادة تجمّع الشحنات مدى كفاءة الموصليّة الضوئيّة. وأكثر من ذلك، يمكن للشحنات أن تحاصر وتُحتجز في مواقع ذات بنية مناسبة، وهي بذلك لا تُدمّر فعلياً بل يمكن أن تتحرّر بعد بعض الوقت. يمكن مُقارنة هذا الوقوع في الشرك بعمليات الامتزاز في الكروماتوغرافيا العكوسة. وهو مسؤول عن انخفاض الموصليّة الضوئيّة.

2.1.4.1. معقّدات TNF-PVK

يتكوّن معقّد TNF-PVK بالتفاعل المباشر لهاتين المادتين في مذيب مناسب، مثل THF [65].

وبهدف إنتاج أغشيّة خالية من البلورات السطحيّة، فقد وُجدَ أنّ THF هو أفضل المذيبات. يُعطي الكلوروبنزين نتائج جيّدة عند تطبيق الأغشيّة ساخنة. الإجرائيّة المعتادة هي في تحضير محلول أمّ من PVK في THF، ثُمّ يضاف TNF بمقادير مناسبة.

3.1.4.1. البوليميرات المشتركة الموصلة ضوئياً

يمكن تحضير بوليمير مشترك موصل ضوئي فيه حوالى 10 في المئة مول من N-فينيل فتالْ إيميد والباقي NVK بطريقة البلمرة بالجذر الحر باستعمال AIBN في محلول من البنزين. يجري ترسيب البوليمير بالهكسان، ثُمّ يُنقّى بحلّه في مزيج من البنزين/THF، وإعادة ترسيبه بالهكسان. تُكرّر هذه العمليّة عدة مرّات. إنّ المتوسط العددي للوزن الجُزَيْئي لهذا البوليمير المشترك يقع في مرتبة 100,000 دالتون [10].

يمكن تشكيل أغشية موصلة ضوئياً، مفيدة في الكهرفوتوغرافيا، من هذه البوليميرات المشتركة باستعمال تقنيات بسيطة مثل صب المذيب والطلي. المذيبات النموذجيّة هي THF وخلائط التولوين/حلقي الهكسانون. يمكن التحكم بسماكة الغشاء من خلال ضبط لزوجة محلول الطلاء.

4.1.4.1. البوليميرات المشتركة

لقد جرى وصف مادّة محلول–هلام موصلة ضوئيّاً مؤسّسة على شبكة متداخلة عضوية/لاعضويّة. يؤدّي PVK دور حاضنة ناقلة للشحنة، ويؤدّي TNF دور مُحسِّس [66].

الأنظمة الناقلة للثقوب والمتقبّلة للإلكترونات. تمكن بلمرة NVK بصفته ناقلاً للثقوب بلمرة مشتركة مع مونوميرات متقبّلة للإلكترونات. كأمثلة على هذه المونوميرات 2-فينيل -5-4-[(4-ڤينيل فينيل)-ميثوكسي]فينيل -1،3،4-أوكساديازول و 2-(4-تِرت-بوتيل فينيل)-5-4-[(4-ڤينيل فينيل)ميثوكسي]فينيل -1،3،4-أوكساديازول [5].

تجري البلمرة على نمط البلمرة المشتركة بجذر حرّ ونحصل على بوليميرات مشتركة إحصائيّة. لذلك يمكن تنويع تركيب البوليميرات المشتركة، ويمكن صياغة الخواص الموصلة حسب الحاجة. تكون البوليميرات المشتركة شفّافة في المجال المرئي وتكوّن أغشية جيّدة.

مقارنة بمزائج PVK ومركّبات الأوكساديازول ذات الوزن الجُزَيْئِيّ المنخفض، تبقى درجات حرارة الانتقال الزجاجي لهذه البوليميرات المشتركة مرتفعة. ولأنه يجري تثبيت وحدات الأوكساديازول بتفاعل بلمرة مشتركة، لا يحدث تغيير مردّه فصل الطور أو إعادة التبلّور. الخواص الكهربائيّة للبوليميرات المشتركة هي إلى حدٍّ ما أقلّ مما هي عليه في حالة PVK الصرف. تُظهر البوليميرات المشتركة كفاءة جيّدة في الأجهزة المُشابة بالصباغ المُصدِرة للضوء الأزرق والأخضر والبرتقالي.

المُحسِّسات. يرتفع إلى حدٍّ بعيد معدّل التفريغ المحرَّض ضوئياً في أغشية PVK عندما تجري إشابة الأغشية الفولّرين الممعدن، أو داي سبروزيوم فولريد (DyC-82)، أو الفولرين C-84 و C-60. ولقد أظهر غشاء من PVK مشابٌ بـــ DyC-82 موصليّةً

ضوئيّة أفضل من تلك التي أظهرها غشاء مُشابٌ بـــ C-84. هذه يفسّر أنّ DyC-82 هو متقبِّلٌ أفضل للإلكترونات من C-84. إلاّ أنّ الأغشيّة المُشابة بـــ C-60 تظهر الموصليّة الضوئية الأفضل [67].

تجمّع صفائح الطباعة الليتوغرافيّة الموصلة ضوئياً. لقد جرت بلمرة NVK بلمرة مشتركة مع مونوميرات أوليفينيّة تحوي حمضاً كربوكسيليّاً مثل حمض الأكريليك، أو حمض الميتاكريلــيك، أوحمض الفوماريـــك، أو أنهيدريـــد حمض الماليك أو أنهيدريد كربوكسيلي [6]. تُعطي الوظيفة الحمضية بوليميرات مشتركة قابلة للانحلال في أوساط مائيّة قلوية. يُراد لهذه البوليميرات المشتركة أن تكون جزءاً من تجمّع صفائح طباعة ليتوغرافيّة موصلة ضوئياً.

2.4.1 الديودات البوليميريّة المُصدرة للضوء

يتكوّن الديود العضوي المُصدِر للضوء من غشاء بوليميري بين مسريين. أحد المسريين، مثل الذهب أو أوكسيد الإنديوم والقصدير(ITO)، يجب أن يتمتّع بطاقة تحرّر(*) مرتفعة، لإنجاز حقن ثقوب الشحنات الموجبة. أما المسرى الآخر فيتكوّن من معدن ذي طاقة تحرّر منخفضة لتحقيق حقن الإلكترونات. المعادن المناسبة لذلك هي الألمنيوم، أو الكالسيوم أو المغنزيوم.

يُدخَل كلٌّ من الإلكترونات وشحنات الثقوب إلى الغشاء البوليميري حيث تتجمّع لتكوّن إكسيتونات، بحالات واحديّة أو ثلاثيّة. الإكسيتون هو زوج مكوّن من إلكترون مُثار وثقب. ويحدث التألّق الكهربائي Electroluminescence (EL) عند الانتقال من الإكسيتون المُثار إلى الحالة القاعدية بإصدار الإشعاع.

في النظم التقليديّة، تكون الحالة المُثارة حالة واحديّة. ولكن لوحظ في بعض النظم حدوث التألّق الكهربائي ناجم عن حالات واحديّة وثلاثيّة معاً. تعتبر هذه النظم أفضل من النظم التقليديّة.

يتمتّع العديد من الجُزَيْئات المترافقة بكفاءة تألّق ضوئي Photoluminescence (PL) تزيد على 50 في المئة. وبالمُقابل تقلّ كفاءة التألق الكهربائي عن 5 في المئة.

(*) طاقة التحرر (Work Function) هي أقل مقدار للطاقة يلزم لتحرير إلكترون من الجسم الصلب إلى منطقة تقع مباشرة خارجه (المترجم).

يُعتقد أنّ أحد أسباب ذلك هو تكوّن إكسيتونات ثلاثيّة. وتحديداً، عندما تتجمّع الإلكترونات والثقوب لتكوّن إكسيتونات، تكون هذه الأخيرة أما في حالة واحديّة أو ثلاثيّة. وفي الجُزَيْئات المترافقة فقط تلك التي تكون في حالة واحديّة يمكن أن تولّد الضوء. وتُفقد الإكسيتونات الثلاثيّة في آليّات غير مُشعّة. نظراً إلى إحصائيات السبين، يمتلك فقط 25% من الإكسيتونات حالة واحديّة في الجزيئات المترافقة. لذلك لا يمكن أن تتعدّى كفاءة المواد البوليميريّة المترافقة مقدار 25%.

لذلك فأنه من الواعد استعمال شوارد اللانتانيد، معلّقة بربيطات عضويّة، كمُصدرات للضوء في مواد عضوية متألّقة كهربائياً[9,8]. في هذه النظم، يمكن أن تنتقل الحالات الواحديّة والثلاثيّة إلى المستويات f لشاردة اللانتانيد مولّدة بذلك تألّقاً كهربائياً. وأكثر من ذلك، تمتلك الشوارد الترابيّة النادرة أطياف إصدار دقيقة بعكس الجُزَيْئات المترافقة.

لنعرض بعض التعاريف المستعملة في النص اللاحق. الإكسيمير Excimer هو جُزَيْئة بسيطة مُثارة. وبالمُقابل، الإكسيبلكس Exciplex هو مُعقّدٌ مُثار مكوّن من جُزَيْئات مختلفة تكوّن معاً حالة مُثارة. عند تحلّل الإكسيبلكس يمكن أن يحدث تألّق ضوئي.

في بعض الحالات يمكن أن يحدث إصدارٌ لتألّق كهربائي بأطوال موجات طويلة، لا يمكن ملاحظتها في أطياف التألق الضوئي. يفترض أنّ هذه الإصدارات ناتجة من كهرميرات Electromers وكهرمعقدات Electroplexes بالترتيب. إنّ آليّة هذه النوع الأخير من الإصدار هي آليّة تألق فوسفوري (Phosphorescence)، أو إعادة انضمام إشعاعي مباشر للثقوب والإلكترونات المتعلّقة بجُزَيْئتَيْن متجاورتين [68]. إنّ تعبيري كهرمير وكهرمعقّد متسايران تماماً مع تعبيري إكسيمير وإكسيبلكس.

في مزائج PVK مع PBD وفي البوليميرات المشتركة العشوائيّة مع زمر كاربازول وأوكساديازول معلّقة كسلاسل جانبيّة، تتمتّع الزمر الفعّالة بحركيّة مختلفة، أو إنها تخضع لقيود طبولوجيّة مختلفة بالترتيب. ففي المزائج، تظهر الإكسيبلكسات، وفي البوليميرات المشتركة تكون الكهرمعقدات فعّالة. إنّ كلا النوعين من المعقدات يزيح طيف التألّق الكهربائي نحو الأحمر مُقارنة ببوليمير PVK النقي. ويكون الانزياح نحو الأحمر أكبر بشكل ملحوظ في حالة الكهرمعقدات.

لذلك، فإنّ معقّدات مختلفة تؤثّر في الكفاءة الكموميّة الخارجيّة للديودات العضويّة المُصدرة للضوء والمُشابة بالصباغ. ينشأ ذلك، من كون كفاءة انتقال الطاقة وفق فورستر

(Förster) من الحاضنة إلى الصباغ تتعلّق بمدى تراكب طيف التألّق الكهربائي للمادّة الحاضنة مع طيف امتصاص الصباغ[69].

1.2.4.1. انتقال الطاقة وفق فورستر

إنّ انتقال الطاقة وفق فورستر[70] هو انتقال غير مشعّ للإثارة الإلكترونيّة من جزيئة مانحة D إلى جُزَيْئة متقبّلة A وفق المعادلة :

$$D^* + A \rightarrow D + A^* \qquad (1-1)$$

ينشأ الانتقال من تقارن ثنائي قطب – ثنائي قطب. إنّ انتقال الطاقة وفق فورستر هو آليّة مهمّة تهدف إلى انتقال الطاقة من جُزَيْئة مانحة إلى جُزَيْئة متقبّلة تقوم لاحقاً بإصدار الضوء بتواتر مختلف، عن ذلك الذي كان يمكن للجُزَيْئة المانحة أن تُصدر فيه الضوء. ومن المهم لتحقيق انتقال فعلي للطاقة أن يتراكب طيف امتصاص المُتقبّل مع طيف إصدار المانح. وتُعتبر ملاحظة انزياح جوهري نحو الأحمر في التألّق الضوئي مؤشراً على حدوث انتقال فعلي للطاقة. في بعض الأحيان يُعتبر انتقال الطاقة وفق فورستر مفعولاً غير مرغوب.

تعالج نظريّة فورستر فقط الانتقالات المسموحة. ولقد عمّم دكستر (Dexter) هذه النظرية لتشمل آليات الانتقال بواسطة الانتقالات الممنوعة[71].

يمكن وصف ثابت معدّل انتقال الطاقة k_T بين الجُزَيْئة المانحة والجُزَيْئة المتقبّلة في آليّة انتقال الطاقة وفق فورستر بالمعادلة التالية :

$$k_T \propto \frac{\kappa^2 Q_d J}{\pi^5 n^4 N_a \tau_d R^6} \qquad (2-1)$$

حيث : κ هو مُعامل التوجيه لتفاعل ثنائي القطب–ثنائي القطب.

Q_d مردود التألّق الفَلْوري الكمومي للجُزَيْئة المانحة بدون الجُزَيْئة المتقبّلة.

n قرينة انكسار الوسط.

N_a عدد أفوكادرو.

τ_d عمر التألّق الفلوري للجُزَيْئة المانحة بغياب الجُزَيْئة المتقبّلة.

R المسافة بين مركزي الجُزَيْئتين المانحة والمتقبّلة.

J التكامل القياسي للتراكب الطيفي.

تُبيّن المعادلة أنّ معدّل انتقال الطاقة متناسبٌ طرداً مع مربّع مُعامل التوجيه κ، وعكساً مع القوّة السادسة للمسافة بين مركزَي الجُزَيْئتين R.

وعليه، عند زيادة المسافة بين الجُزَيْئات بنسبة 1.6 ينخفض معدّل انتقال الطاقة بما يزيد على مرتبة كِبَرٍ(*) واحدة. في الحالة السائلة، تكون الجزيئات حرّة الحركة، وتأخذ جميع الامكانات التوجيهيّة أثناء عمر الحالة المُثارة. أما في الحالة الصلبة، تكون الجزيئات مثبّتة في مكانها مع القليل من إمكانية الدوران أو بدونها. وهذا يؤدي إلى إنقاص جديد لمعدل انتقال الطاقة. وعليه فإنّ معدّل انتقال الطاقة وفق فورستر ينخفض عند زيادة المسافة بين الجُزَيْئات وإنقاص مُعامل توجيهها [72].

في البوليميرات الموظّفة (Functionalized polymers)، يمكن تغيير المسافة بين المانح والمتقبّل من خلال البنية، وعلى الخصوص، من خلال طول السلسلة الجانبيّة للوظيفة المتدلّية[73]. وعندها يعتمد معدّل انتقال الطاقة أكثر على المسافة بين الجزيئات منه على تكامل التراكب الطيفي، وذلك تبعاً للمعادلة (1-2).

2.2.4.1. زمن الخدمة

من المُعتقد أنّ هناك خمسة أسباب لاهتراء المواد المُصدِرة للضوء المصنوعة من مركّبات عضويّة، وللعناصر العضويّة المُصدِرة للضوء [74]:

1. التفكك الكيميائي للمركّب العضوي في الحالة المُثارة.
2. انصهار المركّب العضوي بسبب الحرارة المولّدة أثناء قيادة العنصر،
3. انهيار المادّة العازلة الذي منشؤه العيوب العيانية،
4. اهتراء السطوح البينيّة في الطبقة العضويّة أو في المساري،
5. والاهتراء الناجم عن اللااستقراريّة في البنيّة اللابلّورية للمركّب العضوي.

تعود الأسباب الثلاثة الأولى إلى قيادة العنصر العضوي المُصدِر للضوء. فلا مفرّ من توليد الحرارة لأن التيار الكهربائي المارّ بالعنصر يتحوّل على حرارة. ومن المفترض أن يحدث انصهاراً إذا كانت درجة حرارة انصهار المركّب العضوي، أو درجة حرارة تحوّله الزجاجي منخفضتين. كما إنّ وجود ثقوب نقطية أو شقوق في المركّب العضوي يؤدّي إلى تركيز الحقل الكهربائي في هذه المواضع مسبّباً وقوع انهيار (شرارات) في المادّة

(*) مرتبة كِبَرٍ تعني عشر مرات (المترجم).

العازلة. ويمكن أن يحدث الاهتراء حتى لو جرى الحفاظ على العنصر المُصدر للضوء في درجة حرارة الغرفة بناءً على النقطتين الرابعة والخامسة.

يؤدّي السبب الرابع إلى نشوء نقاط عاتمة، ويعود إلى تأكسد المهبط والتفاعل مع الرطوبة. أما السبب الخامس فهو ناجم عن كون جميع المركّبات العضويّة المستعملة في العناصر العضوية المُصدرة للضوء هي مواد لا متبلّورة. من المعتقد أنّ التبلور يمكن أن يحدث عند التخزين لفترات طويلة، ويتغيّر على المدى الطويل وعلى الحرارة المتولّدة، وأنه تكاد لا توجد مواد مستقرة ذات بنية لا متبلورة يمكن المحافظة عليها.

في الديودات العضويّة المُصدرة للضوء، تعتبر الحرارة التي تسبّبها مواقع غير باعثة للضوء، عاملاً حاسماً يؤثر تأثيراً أساسيّاً في عمليّة اهتراء المادّة العضويّة.

لقد جرى تحرّي تأثير معالجة البوليمير PVK حراريّاً في أداء الأجهزة العضويّة المتألّقة كهرضوئياً. فزاد معدّل الاهتراء مع زيادة كلٍّ من زمن التعرّض ودرجة الحرارة [75]. ولمّا كانت الطبقة المكوّنة من المادّة العضوية في الديود المُصدر للضوء هي برقّة 10–100 nm، كان فرق الكمون المطبّق على واحدة السماكة مرتفعاً جدّاً، وتجري قيادة الجهاز تحت كثافة تيّار تعادل عدّة ميلي أمبير في السنتمتر المربّع، وتتولّد كميّة ضخمة من الحرارة.

غالباً ما يجري تكوين أغشية من المركّبات الناقلة للثقوب ذات الأوزان الجُزَيْئيّة المنخفضة، أو من المركّبات المتألقة فَلورياً ذات الأوزان الجُزَيْئيّة المنخفضة، باستعمال طريقة توضيع الأبخرة في حالة زجاجيّة لا متبلّورة، وبعد ذلك تجري بلورتها تدريجيّاً، وأخيراً صهرها. يمكن لهذه الطرائق أن تؤدي إلى انخفاض درجة السطوع أو أن تحبّذ انهيار العازل. وتقصّر بالنتيجة عمر التجهيزة. وأكثر من ذلك، يمكن أن تعاني التجهيزة تغيّرات التقادم، والتلف الناتج من الجو المحتوي على الأوكسجين، أو الرطوبة عند الاستعمال الطويل الأمد.

يمكن توضيع طبقة للحماية، منعاً من اهتراء التجهيزة الناجم عن الرطوبة أو الأكسجين. يمكن أن تشمل المواد الخاصّة بطبقة الحماية، معادن، وأكاسيد معدنيّة، وراتنجات، مثل راتنج پولي (إيثيلين)، وراتنج پولي (يوريا)، وراتنج پولي (إيميد) [76].

وإضافة إلى ما سبق، فإنّ پولي (ترِفْتالات الإيثيلين) بصفته ركيزة بلاستيكيّة شفّافة، هو بوليمير واسع الاستعمال، ونجد مشتقّات پولي (نفتالات الإيثيلين) أفضل منه إلى جهة خواصها النفوذيّة للأوكسجين والرطوبة [77].

لتكوين طبقة حماية تتعلّق بطبيعة المادّة، يجري اتّباع طريقة توضيع الأبخرة تحت الخلاء، أو طريقة الترذيذ (Sputtering)، أوطريقة البلمرة بالبلازما، أو طريقة التوضيع الكيميائي للأبخرة، أو طريقة الطلي [76].

3.2.4.1. طرائق صناعة الديودات المُصدرة للضوء

الطلي الدوّامي. إنّ الطلي الدوامي تقنيّة واسعة الاستعمال لتصنيع أغشية رقيقة. في الخطوة الأولى يجري صبٌّ أو بخ المادّة في مركز قرص، ثُمّ يبدأ القرص بالدوران حول محور عمودي على سطح القرص، فتنتشر المادّة نحو الخارج. في الحالة المستقرّة تسيطر قوى اللزوجة في المائع على عمليّة ترقُّق الغشاء. ولأن الغشاء بالغ الرقّة، يمكن ملاحظة ألوان التداخل تتحرّك. ويمكن للفائض من المادّة أن يترك حافّة القرص على شكل قطرات. وإذا كانت المادّة تحتوي على مذيب فيمكن لهذا الأخير أن يتبخّر. يمكن أيضاً إجراء الطلي الداومي في درجات حرارة عالية أو تحت الخلاء. وهناك تصاميم متنوّعة في الاستعمال [79,78].

لوحات العرض الملوّنة. هناك طرائق متعدّدة لتصنيع لوحات عرض ملوّنة. تشمل طريقة الزخرفة patterning التقليديّة لطبقة غشاء عضوي رقيق ما يلي :

- طريقة التوضيع على قناع تحت الفراغ.
- طريقة طباعة الشاشة Screen-printing method.
- طريقة الختم Stamping method.
- طريقة انتشار الصباغ على قناع[80].
- طريقة الطباعة بنفث الحبر [81].
- طريقة الحفر الدقيق أو الميكروي.

ولقد جرى تصنيع تجهيزات عضويّة متألّقة كهربائياً بيضاء اللون باستعمال طريقة الطباعة بنفث الحبر [81].

وجرى استعمال بوليميرات مشتركة من NVK وميتاكريلات الميثيل بهيئة حافظات ميكرويّة في الديودات المُصدرة للضوء [7].

السيرورة بدون ليتوغرافيا ضوئيّة. بهدف أَمْثَلَة أداء ديود بوليميري مُصدِر للضوء، تبيّن أنّ التجهيزات التي يجري فيها حقن الثقوب باستعمال مسرى أوكسيد الإنديوم

والقصدير\بولي(أنيلين) (ITO/PANI) في البوليمير هي أكثر كفاءة من التجهيزات المصنوعة بمصعد من أوكسيد الإنديوم والقصدير فقط.

يمكن لعمليّة تصنيع ديود بوليميري مُصدر للضوء أن تصبح أبسط باستعمال البوليمير PANI المُشاب كطبقة حاقنة للثقوب. وعندها يمكن إنتاج نموذج الطبقة الموصلة بدون طباعة ضوئيّة لأوكسيد الإنديوم والقصدير، وذلك بواسطة التعريض للأشعّة فوق البنفسجيّة[82].

4.2.4.1 البوليميرات الفلورينيّة

تكوّن البوليميرات الفلورينيّة Poly(fluorene)s صفاً مهمّاً من البوليميرات المترافقة نصف الناقلة. وهي مُصدِرة فعّالة للضوء الأزرق. ومع ذلك فقد جرى صنع أوّل ديود مُصدر للضوء الأزرق على أساس بولي (بارا–فينيلين)[83]. تتيح آليّات انتقال الطاقة إصدار ضوء بألوان أخرى عند استعماله كموادّ مُستضيفة.

في البوليميرات الفلورينيّة تظهر مع مرور الزمن حزمة إصدار منخفض الطاقة في المجال 2.2-2.4 eV، وتدمّر اللون.

يُشَكُّ أنّ حزمة الإصدار المنخفض الطاقة ناتجة من عيوب كيتو التي أُدخلتْ أما أثناء اصطناع المركّب، أو بالأكسدة الضوئيّة أثناء الخدمة. بيّنت التجارب على بولي (9،9-ثنائي أوكتيل فلورين-مشترك-فلورينون)، مع 1 في المئة فلورينون كمركّب نموذجي، أنّ تشوّهات الفلورينون تتكوّن بالأكسدة الضوئيّة وبالأكسدة الحراريّة[84]. وأكثر من ذلك، فإنّ تشكّل هذه العيوب يتحفّز بوجود المعادن ذات طاقة التحرّر المنخفضة التي تستعمل بصفتها مساراً مهبطيّة في الديودات المُصدرة للضوء.

تُظهر البوليميرات المشتركة للفلورين و1،3،4-أوكساديازول تألقاً ضوئياً عالي الكفاءة[85]. وأظهرت تجهيزة مضاعفة الطبقة، مكوّنة من PVK ومن بوليمير مشترك متناوب من 9،9′-ثنائي دوديسيل فلورين-2،7-ثنائي إيل و (1،4-بيسْ-(1،3،4-أوكساديازول)-2،5-ثنائي (2-إيثيل هكسيل أوكسي)فينيلين)-5،5′-ثنائي إيل، تألّقاً كهربائياً أزرق ضيّقاً قيمته العظمى عند 430 nm. بيّن التحليل الكهركيميائي لهذه البوليميرات باستعمال مقياس الڤولطائية الحلقية أنه يمكن استعمالها بصفتها موادّ ناقلة للإلكترونات وكذلك بصفتها موادّ مصدرة للضوء الأزرق في الديودات المصدرة للضوء.

خلائط البوليميرات هي في غالب الأحيان غير متوافقة، ولذلك تكون مسائل التوافق مصدر قلق في حقل الديودات البوليميريّة المصدرة للضوء المركّبة من خلائط بوليميريّة. ومع ذلك يمكن لهذا المفعول أحياناً أن يكون مفيداً لتطوير التجهيزات المُصدرة للضوء.

فلقد جرى الحصول على إصدار للضوء الأبيض من تجهيزة صُنعتْ من خليط بوليميــري ثُلاثــي مؤلّــف من PVK، وپولي (9،9′-ثنائــي هكسيــل فلورين -2،7-ثنائي ڤينيلين -m-فينيلين ڤينيلين -p-stat-فينيلين ڤينيلين) (CPDHFPV).

مادّة شائعة أخرى هي پولي (2-ميثوكسي -5-(2′-إيثيل هكسيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين) (MEH-PPV)[86]. إنّ البوليميرين PVK وCPDHFPV متوافقان، في حين نجد أنّ توافق البوليميرين CPDHFPV وMEH-PPV سيّئ. يؤدّي ذلك إلى إصدار لونين في آن واحد، ونحصل من ثَمّ على ضوء أبيض نقي.

في البوليميــر المتنـــاوب المشترك للفلورين – سبيروبيفلورين P(OF-SBF)، نجد في مقطع السبيرو أنّ حلقتي الفلورين متعامدتين، ومتصلتين عبر رابطة رباعيّة الوجوه لذرة كربون. يؤدي ذلك إلى تكوّن بنية جاسئة ويمنع التكدّس من النمط π للعمود الفقري للبوليمير. وتتحسّن كلٌّ من الاستقراريّة الحراريّة والاستقراريّة المطيافيّة. يمكن استعمال هذا البوليمير حاضنة مستضيفة تنقل بفعاليّة طاقتها المُثارة إلى شوائب من مشتقات البِريلين، مكوّنة بذلك طبقة فعّالة مُصدرة للضوء الأزرق[87]. في البيرازولوكينولين المؤسّس على السبيروبيفلورين، تتصل اثنتان من المتألقات (Luminophores) المتماثلة عبر ذرّة كربون مهجّنة sp_3 وتتوضّعان توضّعاً متعامداً.

ترفع وصلة السبيروبيفلورين الجاسئة بشكل ملحوظ درجة حرارة الانتقال الزجاجي، التي هي في المجال 246 – 280 درجة مئويّة. وتُظهر المتألقات خصائص الامتصاص والتألّق الضوئي الخاصّين بمشتقات البيرازوكينولين الأحادية في مجال الأزرق[88].

ترتبط زمر الأوكساديازول (OXD) بوحدة الفلورين بإرفاق زمر 4-ترت-بوتيل فينيل -1،3،4-أوكساديازول على الموقع 9 لوحدة الفلورين المتناوبة، لتتكوّن بنية كاردو (Cardo) ثلاثيّة البعد (PF-OXD). يتمتّع البوليمير بدرجة انتقال زجاجي T_g مرتفعة : 213 درجـــة مئويّـــة، وباستقـــرار حـــراري جيّـــد. أما الملاحظـــة الشائعـــة عن تكوّن عناقيد/إكسيمر في البولي (فلورين)، فتختفي اختفاءً كليّاً في هذا البوليمير.

يُظهر الاستعمال كطبقة مُصدرة ضوءاً أزرق ساطعاً بكمون إشعال قدره 5.3 V وسطوع قدره $2270\ cd\,m^{-2}$، وكمون عمل قدره 10.8 V. يمكن إرجاع تحسّن أداء التجهيزة مقارنةً بتلك الموافقة للپولي (9،9-ثنائي أوكتيل فلورين) إلى الحقن الإلكتروني والنقل الأفضلين في PF-OXD، وإلى كفاءة انتقال الطاقة من سلسلة OXD الجانبيّة إلى سلسلة الپولي(فلورين) الأساسيّة [89].

NVK/PBD .5.2.4.1

يجد تجميع PBD بصفته مركّباً ناقلاً للإلكترونات مع PVK تطبيقات عديدة. إذْ يحسّن الربط المباشر لـــ PBD إلى العمود الفقري لپولي (p-فينيلين ڤينيلين) (PPV) كفاءة التألّق الكهربائي. يُرجَع ذلك إلى حقن أسهل للإلكترونات، وإلى تحسّن خواص النقل الإلكتروني للبوليمير [90].

تستعمل التجهيزات المتعددة الطبقات PBD وتريس-(8-هيدروكسي كينولين)-ألمنيوم (Alq_3) مع 1-بنزوثيازول-3-فينيل-بيرازولين بصفته صباغاً أزرق، وهو يتمتّع بقمّة إصدار عند 445 nm. يحسّن (Alq_3) حقن الإلكترونات وفعاليّة التألّق [91].

6.2.4.1. البوليميرات الحاملة للوظائف

زمر السيانو. تُظهر البوليميرات المحضّرة ابتداء من 2،5-بيسْ-(2-ثينيل-1-سيانوڤينيل)-1-(2′-إيثيل هكسيل أوكسي)-4-ميثوكسي بنزين (α-TPT) و 2،5-بيسْ-(2-ثينيل-2-سيانوڤينيل)-1-(2′-إيثيل هكسيل أوكسي)-4-ميثوكسي بنزين (β-TPT)، والممزوجة مع پولي(ميثيل ميتاكريلات) (PMMA) وPVK خصائص بصريّة مختلفة، وذلك حتّى في الحالة التي تكون فيها البنى متشابهة [92]. إذْ إنّ التألّق الضوئي الأعظمي لـــ α-TPT يكون منزاحاً نحو الأزرق عند مقارنته بـــ β-TPT. وتكون شدّة التألّق الضوئي لـــ β-TPT أكبر من تلك الموافقة لـــ α-TPT.

زمر الأنتراسين. يُطلق البوليمير الواحدي (الأحادي الوحدة البنيوية) (Homopolymer) من 9-(4-ڤينيل فينيل)أنتراسين ضوءاً أخضر من إكسيمير وحدات الأنتراسين. لقد جرى اصطناع بوليميرات الڤينيل المتألّقة بالفلورة والمحتوية على زمر 9-فينيل أنتراسين متدلّية، وجرى اختبارها بصفتها طبقات مُصدرة للضوء في تجهيزات عضويّة متألّقة

كهربائياً. تستعمل التجهيزة ذات الطبقة الوحيدة المتألّقة كهربائياً البوليمير الواحدي. من ناحية أخرى، تمكن ملاحظة إصدار أزرق من بوليمير مشترك مع الفينيل كاربازول [93].

زمر الكاربازول في السلاسل الجانبيّة. يمتلك پولي [2-(كاربازول-9-إيل)-5-(2-إيثيل هكسيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين] زمرتين متدلّيتين هما الكاربازول و 2-إيثيل هكسيل أوكسي، أما پولي [2-(كاربازول-9-إيل)-1،4-فينيلين ڤينيلين] فله زمرة متدلّية واحدة هي زمرة الكاربازول. تُصدر الديودات المصنوعة من هاتين المادتين بالترتيب ضوءاً أصفر مخضراً وضوءاً أصفر. وبالمقارنة بـــ PPV، نجد أنّ الكفاءة قد تحسّنت تحسناً جذريّاً [94].

ويمكن اصطناع ديودات مُصدرة للضوء الأزرق باستعمال بوليميرات مشتركة من 2-(كاربازول-9-إيل) إيثيل ميتاكريلات و 3-فينيل-7-ميتاكريل أوكسي إثوكسي-1-ميثيل-H1-بيرازولو [3،4-b] كينولين [95].

7.2.4.1. المعقّدات المعدنيّة

معقّدات اليوروبيوم. يمكن بناء معقّد اليوربيوم عن طريق وحدة ميتاكريلات في السلسلة الرئيسة لبوليمير [9,8]. كما هو مبيّن في الشكل (1-10). بالمُماثلة، يمكن تعليق معقّد اليوروبيوم إلى بنزوات الڤينيل، الذي يمكن بدوره أن يتبلمر بلمرة مشتركة مع NVK، المُعدُّ أساساً للاستعمال في تجهيزات الذواكر [96].

تُظهِر أغشية البولي ستايرين PS، التي تحتوي على الجُزَيْئات العضويّة الناقلة للإلكترونات PBD وكميّات قليلة من TPD، انتقالاً للطاقة إلى معقّدات اليوروبيوم. ولكنها لا تُبدي الأمر ذاته بالنسبة إلى معقّدات السَماريوم [97].

الشكل (1-10): معقّد لليوروبيوم [9,8].

معقّدات الإريديوم. تمكن إشابة PVK بمعقّد فوسفين سيانو إريديوم (III). يُظهِر المعقّد إصداراً أزرق عند كلٍّ من 476 nm و 496 nm، سببه انتقال الثلاثيات بين الحالات القائمة بين المعدن والربيطة، وتلك القائمة في الربيطات وحدها[98]. يُظهِر معقّد الإريديوم مع ربيطات من N،N-ثنائي (4-ترت-بوتيل فينيل)-4-(2-بيريديل) فينيل أمين والأسيتيل أسيتون، تألّقاً فوسفوريّاً أخضر عند 533 nm في خليط من PVK وPBD[99]. ويمكن تحقيق فعاليّة كموميّة خارجيّة بمقدار 10 في المئة من الفوتونات لكل إلكترون تحت كثافة تيّار مقدارها 32 ميلّي أمبير في السنتمتر المربّع.

صباغ أخضر آخر هو تريس (2-فينيل بيريدين) إريديوم[100]، في حين يكوّن تريس (1-فينيل إيزوكينولين) إريديوم صباغاً مُصدِراً للأحمر[101]. يمكن بناء تجهيزات عالية الكفاءة مُصدِرة للضوء الأبيض من الــ PVK بصفته ناقلاً للثقوب، وذلك باستعمال إشابات متعدّدة[103,102]. ولقد جرى استعمال مركب 1،3-بيس [(4–[ترت-بوتيل فينيل)-1،3،4- أوكساديازول]-فينيلين بصفته ناقلاً للإلكترونات.

أمّا الأصبغة فهي بيس-((4،6-ثنائي فلورو فينيل)-بيريديناتو-N،C-2′) (بيكوليناتو) Ir(III) وذلك لإصدار الضوء الأزرق، وبيس-(2-(2′-بنزوثِينيل)- بيريديناتو -N،C-3′)(أسيتيل أسيتونات) Ir(III) لإصدار الضوء الأحمر[102].

عند وجود عدّة أصبغة في الحاضنة، يمكن أن تحدث تفاعلات فيما بينها. إنّ مزج المُصدِر للأخضر فاك-تريس (2-فينيل بيريديل) Ir(III) ($Ir(ppy)_3$)[(*)]، والمُصدِر للأحمر بيس-(2-(2′-بنزوثِينيل)-بيريديناتو -N،C-3′)(أسيتيل أسيتونات) Ir(III)، في آن معاً ضمن مستضيف من PVK، يسبب كفاءة مضاعفة تقريباً لإصدار الأحمر بسبب انتقال الطاقة المتجاوب[104].

ويتحسّن الأداء عند استعمال $Ir(ppy)_3$ بصفته صباغاً في بنية متعدّدة الطبقات، وباستعمال موادّ قابلة للانحلال في الماء. إضافة إلى ذلك، فإنّ هذه المواد تسهّل عمليّة تصنيع الديودات المُصدرة للضوء في سيرورات رطبة[105].

معقّدات الروثينيوم. إنّ كلاًّ من تريس (2،2′-ثنائي بيريديل-4،4′-ثنائي فينيل) روثينيوم (II) وتريس (2،2′-ثنائي بيريديل-4،4′-ثنائي ميثيل) روثينيوم (II) وتريس (1،10-فنانترولين) روثينيوم (II) هي أصبغة متألّقة فَلْورياً بالأحمر[106]. ويمكن دمج هذه الأصبغة

(*) فاك: ثلاث زمر تحتل زوايا أحد وجوه ثماني الوجوه (المترجم).

في حاضنة من PVK بصفته ناقلاً للثقوب وPBD بصفته ناقلاً للإلكترونات. وعند التركيز المناسب للصباغ في حاضنة PVK يصدر ضوء أحمر برّاق من ديود مُصدر للضوء مصنوع من الطبقات : ITO/(dye PVK PBD)/Mg/Ag.

يحدث التألّق الضوئي لأصبغة معقدات الروثينيوم في مناطق أطوال موجات أعلى من مناطق الامتصاص (انزياح ستوكس Stokes). وبسبب انزياح ستوكس الواسع يحدث تراكب أصغري للقمم بين مجالي الامتصاص والتألّق الضوئي. وهكذا يجري تجنّب وقوع ظاهرة امتصاص الصباغ للضوء الصادر.

لقد جرت دراسة التجهيزات المُصدرة للضوء التي تستعمل معقدات الروثينيوم، مثل تريس-4،7-ثنائي فينيل-1،10-فنانترولين روثينيوم (II) (انظر الشكل (1-11)) بصفته شائباً في حاضنة على أساس PVK. بُنيت التجهيزة من عدّة طبقات. أوّلاً جرى طلي دوّامي للــPVK المُشوب بمعقّد الروثينيوم على ITO. ثُمّ جرى وضع طبقة من 2،9-ثنائي ميثيل-4،7-ثنائي فينيل-1،10-فنانترولين بهدف حجز الثقوب. ثُمّ وضعت طبقة مخمّدة من Alq_3، وأخيراً وُضعت طبقة مضاعفة من فلوريد الليثيوم LiF والألمنيوم. لقد أبدى معقّد الروثينيوم بصفته شائباً تحسّناً فعّالاً في سطوع التجهيزة وفي كفاءتها وذلك مقارنةً بتجهيزات أخرى[107]. وإضافة إلى ما سبق، فقد جرى وصف تجهيزة قابلة للتوليف، مؤسّسة على معقّد الروثينيوم نفسه.

الشكل (1-11): تريس-4،7-ثنائي فينيل-1،10-فنانترولين روثينيوم (II) $Ru(dphphen)_3$ ،
و 2،9-ثنائي ميثيل-4،7-ثنائي فينيل-1،10-فنانترولين،
وتريس-(8-هيدروكسي كينولين)-ألمنيوم $Al\,q_3$

معقّدات الأوسميوم. لقد ذُكرت تجهيزات متألّقة فوسفوريّاً مُصدرة للضوء الأحمر مستعملة معقّدات الأوسميوم. ولقد جرى تحقيق إصدار فعّال للأحمر باستعمال بلمرة في المكان لرباعي فينيل ثنائي أمينو بيفينيل كطبقة ناقلة للثقوب ولمزيج معقدات الأوسميوم مع PVK و 2-ترت-بوتيل فينيل-5-–بيفينيل-1،3،4-أوكساديازول (BPD) بصفته طبقة إصدار. يمكن توليف قمم الإصدار بتغيير طبيعة الربيطات لأن الإصدار ناجم عن حالة مُثارة ثلاثيّة مردها انتقال شحنة معدن – ربيطة.

فعّالٌ أكثر استعمالُ أحد مشتقات پولي(فلورين) بوجود كِسارة من ثلاثي فينيل أمين بصفتها ناقلة للثقوب، وزمر OXD كناقلة للإلكترون على هيئة سلاسل جانبيّة ومزيج من BPD في PVK [110,109].

معقّدات البلاتين. يمكن الحصول على تجهيزات ذات تألّق فوسفوري كهربائي أصفر مخضرّ بإشابة PVK بصباغ ثنائي[2،5-ثنائي فينيل-1،3،4-أوكساديازول-C‏2″N-3]-بلاتين (II) [111]. جرى استعمال مزيج من PVK وPBD كمصفوفة حاضنة، ثُمّ أضيف معقّد البلاتين ثنائي الحلقة المحتوي على كِسرة 1،3،4-أوكساديازول بتركيز إشابة 2 في المئة. ولم يلاحظ أي إصدار من PVK أوPBD في التجهيزات.

معقّدات أخرى. نلخّص في الجدول (3-1) معقّدات معدنيّة أخرى لم تجرِ معالجتها بتوسّع في هذا المقطع.

معقّدات النحاس. إنّ معقّدات النحاس هي مواد ثلاثية الإصدار. وجرى استعمالها في التجهيزات المُصدرة للضوء مع PVK وPBD. ينطوي عمل التجهيزة على انتقال الطاقة وفق كلٍّ من فورستر ودكستر [112].

8.2.4.1. الأصبغة المختلطة

يمكن الحصول على تجهيزات متألقة كهربائياً مُصدرة للضوء الأبيض مكوّنة من خليط بسيط لأصبغة مُصدرة للضوء الأخضر، وأخرى مُصدرة للضوء البرتقالي في أغشية PVK مُصدرة للضوء الأزرق.

ويمكن على نحو مستقل تجميع أصبغة معتمدة على الانتقال البروتوني ضمن الجُزَيء (ESIPT) بطاقة انتقال محدودة، وذلك اعتماداً على المميزات الخاصّة لنظم ESIPT [121].

9.2.4.1. الديودات المُصدِرة للضوء المتعدّدة الطبقات

الديودات ثنائيّة الطبقة، المصنوعة من مادّتين مُصدِرتين للأزرق : PVK وبولي (2-دوديسيل-بارا-فينيلين) (C12O-PPP)، يمكنها أن تُصدِرَ الضوء الأزرق والضوء الأبيض وذلك تبعاً للمذيب المستعمل في تصنيع الطبقة الثانية C12O-PPP.

فعند استعمال الهكسان، وهو غير مذيب لـــPVK، تُصدر التجهيزة الضوء الأزرق وكأنها تجهيزة وحيدة الطبقة من C12O-PPP. ولكن إذا استُعْمِل التولوين وهو مذيب للبوليميرين معاً، أصدرت التجهيزة الضوء الأبيض الناشئ من إصدار الإكسيبلكس عند السطح البيني للطبقتين، إضافة إلى إصدار الإكسيتون من C12O-PPP [122]. تتغيّر الكفاءة تبعاً لدرجة الحرارة. فعند درجات الحرارة المنخفضة، تصبح شدّة إصدار الإكسيتون مسيطرة على إصدار الإكسيبلكس.

الجدول (1-3): المعقدات المعدنية بصفتها أصبغة

المعقّد	اللون	المرجع
تريس (1-فينيل إيزوكينولين)Ir(III)	أحمر	101
بيس -(2-(2′-بنزوثِينيل)-بيريديناتو -N،C-3′)(أسيتيل أسيتونات)Ir(III)	أحمر	114,113,102
تريس (2-فينيل بيريدين)Ir(III)	أخضر	115,100
N،N-ثنائي (4-ترت -بوتيل فينيل)-4-(2-بيريديل)فينيل أمين $_2$ أسيتيل أسيتون Ir(III)	أخضر	99
تريس (2-فينيل بيريديل)Ir(III)	أخضر	113
تريس -{9،9-ثنائي هكسيل -2-[فينيل -4′-(بيريدين -2″-إيل)] فلورين }Ir(III)	أخضر	116
فوسفين سيانو Ir(III)	أزرق	98
بيس -((4،6-ثنائي فلورو فينيل)-بيريديناتو -N،C-2′) (بيكوليناتو)Ir(III)	أزرق	113,102
تريس -[9،9-ثنائي هكسيل -2-(بيريدينيل -2′)فلورينيل]Ir(III)	متنوع	116
تريس -[2،5-بيس -2′-(9،9′-ثنائي هكسيل فلورين)Ir]	أحمر	117,116
معقّد النحاس	أخضر	112
فتالوسيانين النحاس	أزرق	118
4،4′-(ثنائي ميثيل -2،2′-بيبيريدين) $Re(CO)_3$ Cl	أخضر	119
تريس (أستيل أسيتوناتو)(1،10-فينانترولين) إربيوم	تحت الأحمر (IR)	120

يمكن الحصول على إصدار الضوء الأبيض بتجهيزات متعدّدة الطبقات ذات ألوان مختلفة[123]. فتجهيزة متعدّدة الطبقات مكوّنة من ITO، وPVK و1،1،4،4-رباعي الفينيل-1،3-بوتادين/8-(كينولينولات)-الألمنيوم المشوب بـــ5،6،11،12-رباعي فينيل نفتاسين، تُصدر ضوءاً أبيض عالي السطوع وبكفاءة عالية[124].

10.2.4.1. حوامل لونيّة أخرى

تنتمي المواد العضويّة المؤسّسة على البيرازول إلى المواد الواعدة الناقلة والمتألّقة كهربائياً في الأزرق. ولقد جرى اصطناع مجموعة من مشتقات البيرازولو كينولين للاستعمال في الديودات المُصدرة للضوء. يمكن توليف خصائصها الضوئيّة بتعديل زمرها الجانبيّة[125]. يُصدرُ 4-ميثيل-بيرازولو [3.4-b] كينولين في المجال 440−460 nm[126].

تعتبر الشوائب فتالوسيانين ونفتالوسيانين أصبغة ضيوف مناسبة للمجال القريب من تحت الأحمر[127]. إذ يُستعمل PVK كالعادة بصفته بوليميراً ناقلاً للثقوب و Alq_3، أو مشتق السلفون أميد ($Al(qs)_3$) كصباغ المستضيف. إنّ أطياف الامتصاص للأصبغة الضيوف مختلف اختلافاً ملحوظاً عن أطياف الإصدار للأصبغة المستضيفة. ومع ذلك، ينتج من الامتصاص المولي المرتفع للشوائب الصباغيّة المستضيفة فعاليّة عاليّة في انتقال الطاقة إلى درجة تمكن مقارنتها بشوائب الكيناكريدون (Quinacridone) او الروبرين.

الروبرين هو 5،6،11،12-رباعي فينيل نفتاسين. يجري حشر طبقة روبرين بين طبقتي PVK و Alq_3 [128].

3.4.1. المواد العضويّة ضوئيّة الانكسار

لقد جرى اكتشاف خاصّة الانكسارية الضوئيّة Photorefractivity من قبل أشكن (Ashkin) والعاملين معه[129] عام 1966 في مركّب نيوبات الليثيوم $LiNbO_3$ ومركّبات أخرى. المواد ضوئيّة الانكسار هي مواد تتغيّر قرينة أو معامل انكسارها (Refrachion Index) عند تعريضها للإشعاع الضوئي. ويستمرّ تغيّر قرينة الانكسار من عدّة أجزاء بالألف من الثانية إلى سنوات. ولقد جرت دراسة الوجوه الأساسيّة للانكساريّة الضوئيّة في عدد من الكتب[130,131] .

يتحقّق تغيّر قرينة الانكسار بسلسلة من الخطوات، تشمل ما يلي[132]:

1. توليد الشحنة بتأثير إشعاع ليزري،
2. انتقال الشحنة، الناتج من انفصال الشحنات الموجبة والسالبة،

3. واحتجاز نوع واحد من الشحنات (عدم تمركز الشحنات)،
4. نشوء حقل كهربائي داخلي غير منتظم (حقل حيّز مشحون Space charge field) بنتيجة عدم تمركز الشحنات،
5. وتغيّر قرينة الانكسار الناجم عن الحقل الكهربائي غير المنتظم.

لذلك، يمكن رؤية خواص انكساريّة ضوئيّة جيّدة فقط في حالة المواد التي تجمع في آن معاً، توليداً جيّداً للشحنات، أو نقلاً جيّداً للشحنات، أو موصليّة ضوئيّة مع فاعلية كهرضوئية جيّدة.

للمواد ضوئيّة الانكسار العديد من التطبيقات الواعدة، مثل تخزين المعُطى الضوئي عالي الكثافة، والهولوغرافيا التحريكيّة، ومعالجة الصور البصريّة، والمرايا ذات الأطوار المترافقة، والحساب البصري، والدارات المنطقيّة البصريّة المتوازية، وتعرّف الأشكال.

في عام 1990، أشير لأوّل مرّة إلى بلّورة عضويّة ضوئيّة الانكسار، وإلى مواد بوليميريّة ضوئيّة الانكسار[133]. تتمتّع المواد العضويّة ضوئيّة الانكسار بمزايا عديدة مقارنة بالبلورات اللاعضويّة الضوئيّة الانكسار الأصليّة، مثل لاخطيّة بصريّة عالية، وثوابت عزل كهربائي صغيرة، وتكلفة زهيدة، وخفّة الوزن، ومرونة بنيويّة، وسهولة تصنيع التجهيزات منها. وهناك قضايا أخرى مهمة مثل طول عمر التخزين، والنوعيّة البصريّة، والاستقرار الحراري. تبرز الآن هذه الأنواع من البوليميرات العضويّة بصفتها مواد مفتاحيّة في تقانات المعلومات والاتصالات المتقدّمة.

تعتمد **جودة** خواص انكساريّة الضوء على النقاط التالية [132]:

1. **جودة** توليد الشحنات،
2. **جودة** انتقال الشحنات، التي تعرف أيضاً بالموصليّة الضوئيّة،
3. و**جودة** النشاط الكهرضوئي.

غالباً ما نحصل على الموصليّة الضوئيّة بإدماج مواد حاوية زمر الكاربازول وزمر الفينيل أمين.

أمّا اللاخطيّة البصريّة فنحصل عليها بإضافة مركّبات حاملة للّون، كصباغ من نمط آزو يمكنه امتصاص الاشعاع الفوتوني. يمكن أن يوفّر حامل اللّون توليداً مناسباً للشحنة.

وبدلاً من ذلك يمكن إضافة مُحسِّسٍ للتزويد أو لإطلاق الشحنات الحرّة اللازمة لخواص الانكساريّة الضوئيّة.

يمكن للعديد من المواد، التي تشمل مجالاً واسعاً من الأصبغة والملوِّنات، أن تؤدي دور مُحسِّسات. يمكن صنع تركيبة ضوئيّة الانكسار بمزج المركّبات الجزيئيّة التي تعطي كلّ واحدة من الخواص المنفردة المطلوبة ضمن حاضنة بوليميريّة مستضيفة. ولكن، معظم التركيبات المحضّرة بهذه الطريقة لا تكون مستقرة مع الزمن، بسبب مفاعيل انفصال الطور والتبلّور. ولذلك، تجري الاستعاضة عن المركّبات ذات الوزن الجُزَيْئي المنخفض ببوليميرات تحمل المركِّبات الفعّالة مباشرة في بنيتها البوليمريّة.

ولقد كان استعمال البوليمير الموصل ضوئيّاً PVK تحسيناً كبيراً. فقد سمح ذلك بزيادة تركيز عامل نقل الشحنات، في الوقت الذي منع تماماً تبلور زمر الكاربازول [140]. وجرى استعمال صباغ آزو بصفته حاملاً للّون هو 2،5-ثنائي ميثيل-4-(بارا-نترو فينيل آزو)أنيسول (DMNPAA)، واستعمل TNF بصفته مُحسِّساً. لقد أظهرت التركيبة كفاءة انعراج تصل إلى 100 في المئة تقريباً عند شدّة ليزريّة قدرها 1 واط في السنتمتر المربّع، وكمون منحاز قدره 90 فولط في الميكرون. إلاّ أنّ زمن الاستجابة كان بطيئاً : أكثر من 100 ميللي ثانية.

لتحقيق انكساريّة ضوئيّة بصورة جيدة تجري إشابة المواد بتراكيز عالية، مثل 25 في المئة أو أكثر، من حوامل اللّون. وهذا بالمُقابل يجعل المادة عرضة للتبلور وانفصال الطور، لأن حوامل اللّون عالية الاستقطاب.

وبهدف إزالة اللا استقراريّة الناجمة عن انفصال الطور، جرى اقتراح بوليميرات ضوئيّة الانكسارية حاملة للوظائف كلّياً، أي بوليميرات يجري فيها توحيد قدرتي الموصليّة الضوئيّة واللاخطيّة البصرية. ولقد جرى تجميع البوليميرات الحاملة للوظائف والضوئيّة الانكسار في الجدول (1-5).

1.3.4.1 الصياغات الضوئيّة الانكسار

يلخّص الجدول (1-4) الحوامل اللونيّة في الصياغات الضوئيّة الانكسار في PVK.

الجدول (1-4): حوامل اللون في الصياغات الضوئيّة الانكسار

المركّب	المرجع
1-(2-إيثيل هكسي أوكسي)-2،5-ثنائي ميثيل -4-(4-نترو فينيل آزو)بنزين	135,134
2،5-ثنائي ميثيل -4-(بارا -نترو فينيل آزو) أنيسول	136
4-بوتوكسي -3-بروبيل -1-(4′-نترو فينيل آزو)بنزين	136
2-ثنائي سيانو ميثيلين -3-سيانو -2،5-ثنائي هيدروفوران	137
(2،4،7-ثلاثي نتروفلورين -9-يليدين)-مالونونتريل	138
β،β-ثنائي أسيتيل -4-ميثوكسي ستايرين	139

الجدول (1–5): البوليمرات الحاملة للوظائف والضوئيّة الانكسار

السلسلة الرئيسة	الزمرة الوظيفيّة	المرجع
ميتاكريليك	(ثلاثي سيانو ڤينيل)كاربازول	141
أكريليك	ثنائي سيانو ڤينيليدين فينيل أمين	142
دوديسيل ميتاكريلات	كاربازول ميتاكريلات	143
N-ميتاكريل أوكسي بروبيل كاربازول	N-ميتاكريل أوكسي بروبيل -3-(بارا -نترو فينيل) آزو كاربازول	144

الأكريليك والميتاكريليك. لقد جرى اصطناع بوليميرات الأكّريليك والميتاكريليك مع زمر متدلّية من (ثلاثي سيانو ڤينيل)كاربازول [141] أو ثنائي سيانو ڤينيليدين فينيل أمين.

تمكن بلمرة أكريلات TPD مع إيثيل-2-برومو-2-ميثيل بروبيونات بصفته بادئاً [132]. يؤدي هذا البوليمير دور بوليمير واحدي (Homopolymer) ناقل للشحنة. ويحضّر 2-(4-آزيبان-1-إيل-بنزيليدين)-مالونونتريل (7-DCST) ليؤدّي دور حامل للون. إنّ اصطناع 7-DCST مبيّن بالشكل (1-12).

انطلاقاً من أكريلات TPD و7-DCST و N-إيثيل كاربازول بصفته مُلدّناً ومُحسّساً، جرى تحضير تركيبة ضوئيّة الانكسار وذلك بإذابة المكوّنات في التولوين، ثُمّ مزجها، ثُمّ إزالة المذيب أخيراً. كما جرى اصطناع بوليميرات ميتاكريلاتيّة ضوئيّة الانكسار وحاملة للوظائف مكوّنة من 2-(كاربازول-9-إيل)إيثيل ميتاكريلات و6-(كاربازول-9-إيل) هكسيل ميتاكريلات، تتمتّع بحساسيّة تحت الحمراء، وبأطوال مباعدات مختلفة.

الشكل (1-12): اصطناع 2-(4-آزيبان-1-إيل-بنزيليدين)-مالونونتريل

لقد جرى تصنيع وتوصيف جملة من البوليميرات الميتاكريلاتيّة الضوئيّة الانكسار، الحاوية حوامل لونيّة متفرّقة من النوع المُشتّت الأحمر Disperse Red-type، والكاربازول بصفته عاملاً ناقلاً للشحنة، مع أطوال مباعدات متنوعة. لقد جرت دراسة مفعول الانكسارية الضوئيّة لهذه المواد بمزج رباعي الموجات وقَرْن حزمتين عند 780 nm بعد تحسيس باستعمال 1% (2،4،7-ثلاثي نترو فلورين-9-إيليدين)-مالونونتريل (TNFDM). معامل الربح $\Gamma = 140\,cm^{-1}$ عند حقل كهربائي مطبّق قيمته $60\,V\,\mu m^{-1}$، وانعراج داخلي تامّ عند حقل كهربائي مطبّق قيمته $52\,V\,\mu m^{-1}$. تُعدّ هذه القيم بالنسبة إلى البوليميرات الضوئيّة الانكسارية الحاملة للوظائف كلّياً الأعلى ترتيباً مما هو منشور حتّى هذا التاريخ[145].

يتمتّع بوليمير الميتاكريلات المشترك ثنائي الوظيفة مع سلسلة جانبيّة متدلّية من N-ميتاكريل أوكسي بروبيل-3-(بارا-نترو فينيل)آزو كاربازول، و N-ميتاكريل أوكسي بروبيل كاربازول باستقراريّة عالية[146]. يجري على سبيل المثال الحصول على مونوميرات الميتاكريلات المحمّلة بالوظائف، من كلوريد الميتاكريلويل و 9-(3-هيدروكسي بروبيل) كاربازول. أما التطبيقات الكامنة فيمكن أن تكون تجهيزات الذواكر.

مركّبات الڤينيل. يمكن تحضير بوليميرات ضوئيّة الانكسارية بالبلمرة الجذرية الحية (Living radical polymerization). تمكن بلمرة 4-ڤينيل ثلاثي فينيل أمين باستعمال محفّز جذري تقليدي أومحفّز شبيه بـــ2،2،6،6-رباعي ميثيل بيبيريدين-N-أوكسيل (TEMPO) مثل N-(α-ميثيل بنزيل أوكسي)-2،2،6،6-رباعي ميثيل بيبيريدين[147].

لقد جرى وصف مادّة مركّبة بوليميريّة ذات درجة انتقال زجاجي منخفضة، على أساس بوليميرات موصلة ضوئياً ذات طبقات، هي بوليميرات (بارا-فينيلين تيريفتالات كاربازول)[148]. تتكوّن هذه البوليميرات من عمود فقري جاسئ من پولي(بنتيلين تِرِفتالات) مع زمر متدلّية من أوكسي ألكيل كاربازول. عند مزج البوليميرات المُستضيفة مع شوائب مختلفة، تجري المُحافظة على الطبقات، وتزداد المسافات بينها، مما يؤشّر إلى أنّ جزيئات الضيف قد احتُجزت على المستوى النانوي في الفراغ بين الطبقات.

تجري إشابة المركّبات بـــC-60 بصفته مُحسّساً ضوئياً وبثنائي إيثيل أمينو ثنائي سيانو ستايرين بصفته حامل اللون ذي الخواص الضوئيّة اللاخطيّة. ولا تضاف ملدّنات.

لهذه المواد المركّبة درجة انتقال زجاجي منخفضة، وذلك على الرغم من غياب المُلدّنات، وتُظهر المادّة خصائص انكساريّة ضوئيّة ممتازة.

تتكوّن المادّة الضوئيّة الانكسارية المستعملة في التخزين الضوئي ثلاثي الأبعاد للمعطيات، في المجال تحت الأحمر القريب، أما من PVK أو PMMA بصفتهما حاضنتين، مع DMNPAA وTNF وN–إيثيل كاربازول (ECZ) في مقادير متنوّعة[149].

لقد استُعملتْ تقنيّة إثارة فوتونين–اثنين لتحقيق إمكان إعادة الكتابة في تخزين المعطيات على بوليمير ضوئي الانكسارية. يؤدي هذا إلى جعل الإثارة في تبعيّة من الدرجة الثانية للشدّة الواردة مولّداً بذلك حيِّز إثارة محتجزاً في المنطقة البؤريّة في الاتجاهين العرضي والمحوري.

إنّ الليزرات النبضيّة المتناهية القِصَر فعّالة، ولكنّها لا تعطي حلولاً عمليّة في نظام تخزين ضوئي للمعطيات. من الممكن إنجاز نظام تخزين للمعطيات قابل لإعادة الكتابة ثلاثي الأبعاد باستعمال إنارة مستمرّة الموجة. بهذه التقنيّة يمكن تحقيق كثافة معلومات تصل إلى 88 غيغابت في السنتمتر المكعّب.

لا يزال من الممكن تحسين المادّة المركّبة البوليميريّة من PVK/TNF المشوب بـــDMNPAA وذلك بتعديل بنية DMNPAA. إنّ لـــ DMNPAA المعدّل ببعض بدائل الألكيل استجابة توجّهيّة سريعة لتأثير حقل كهربائي خارجي، ويُحافظ على لا تناحٍ في قابليّة الاستقطاب[150]. يتمتّع 4-بوتوكسي-3-بروبيل-1-(4′-نيترو فينيل آزو)بنزين بأقصر زمن إعادة توجّه، قيمته 19 ميللي ثانية، وأقصر زمن انكساريّة ضوئيّة، وهما بالترتيب أسرع بمقدار 2300 مرّة، و63 مرّة من الأزمنة الموافقة للمادّة المركّبة DMNPAA البسيطة. تنتج

سرعة الاستجابة لإعادة التوجيه من تحسّن التشتّتيّة (dispersivity) في المادّة المركّبة البوليميريّة، وخفض درجة الانتقال الزجاجي.

كما جرى وصف مواد ضوئيّة الانكسارية سريعة الاستجابة على أساس حاضنة بوليميريّة ذات سلسلة جانبيّة من بيس–ثلاثي أريل أمين، مع كمون تأيّن منخفض [151].

مُقارنةً بالمواد المركّبة على قاعدة PVK، تُظْهِر المواد المركّبة على قاعدة بوليمير [1،4-فينيلين -1،2-ثنائي (4-بنزيل أوكسي فينيل)ڤينيلين] أداءً أعلى في الحالة المستقرّة [152]. يُعتقد أنّ سبب هذه الأداء عائد إلى حيِّز داخلي حرٍّ أوسع نسبيّاً. إضافة إلى ما سبق فإنّ بوليميرات PPV الواحديّة المترافقة تُظهِر حراك انجراف – ثقوب أعلى من PVK.

بوليميرات السيلوكسان. يُعتبر بولي (ميثيل-بيس-(3-ميثوكسي فينيل)-(4-بروبيل فينيل)أمين)سيلوكسان بديلاً عن PVK بصفته ناقلاً للثقوب. لقد جرت إشابته بحامل اللون الضوئي الانكسار 4-ثنائي (2-ميثوكسي-إيثيل)أمينو بنزيليدين مالونونتريل. تتيح درجة التحوّل الزجاجي الجوهريّة المنخفضة لبوليمير السيلوكسان تحضير العيّنات من دون ملدّنات. وتُظهر المواد المركّبة حراكاً توجيهيّاً جيّداً لحامل اللون، كما تُظهر أزمنة استجابة انكساريّة ضوئيّة في مجال الأجزاء بالألف من الثانية [153].

الجسيمات النانويّة على أساس CdSe. تؤدّي دورَ مُحسّساتٍ الجسيماتُ النانويّة 1-هكسادسيل أمين المتوّجة بـــCdSe، أو الجسيماتُ النانويّة CdSe/ZnS من نمط قلب–قالب، في مادّة مركّبة بوليميريّة تشمل PVK و1-(2-إيثيل هكسيل أوكسي)-2،5-ثنائي ميثيل-4-(4-نترو فينيل آزو)بنزين بصفته حاملاً للون [135,134].

الذهب الغروي. تُبدي المادّة المركّبة البوليميريّة الضوئيّة الانكسار المكوّنة من PVK، وTNF، و4-(ثنائي سيانو ڤينيل-N،N-ثنائي إيثيل أنيلين)، وجسيمات الذهب، تحسيناً واضحاً في الانكساريّة الضوئيّة [154]. ويُقترح إرجاع هذا التحسّن في الانكساريّة الضوئيّة إلى أنّ الإشابة بجسيمات الذهب تؤدّي إلى زيادة كثافة مركز الفخّ الفعلي.

الفولرينات. تتمتّع الفولرينات بلاخطيّة بصريّة عالية. وسبب ذلك يعود الى الاختلاف في قابليّة الاستقطاب بين جزيئات الفولرين وجذورها الأنيونيّة، التي تتشكّل عند امتصاص الفوتونات وانتقال الشحنات من قِبَل جُزَيْئات PVK [155].

يُبدي ثلاثي نيتروفلورينون المتّصل بمتقبّلات الفولرين C-60 في المادة المركّبة PVK أداءً ضوئي الانكسار مماثلاً لأداء C-60، ولكنّه يتمتّع بأزمنة استجابة أقصر، مع معاملات ربح أخفض بقليل. ولكن بالمُقابل، يمكن تطبيق فروق كمون أكبر، وهذا يؤدّي بالنتيجة إلى معاملات ربح أعلى[156].

تحميل الوظائف. يمكن تحميل PVK بالوظائف باستعمال مادّة المُشتّت الأحمر 1 Disperse Red (DR-1) المعالجة بالسيانو أسيتيل. بهذه الطريقة يجري الحصول على بوليمير للضوء اللاخطي مؤسّس على قاعدة PVK مع كثافة عالية للحوامل اللونيّة وخصاص شاملة محسّنة. بداية يجري تصبيغ PVK حتّى 52 في المئة، ثُمّ تكثّف زمر الفورميل المتدليّة باستعمال (DR-1) المعالج بالسيانو أسيتيل [157].

الملدّنات. يمكن تعديل بوليميرات PVK باستعمال ECZ بصفته مُلدّناً، بهدف خفض درجة حرارة الانتقال الزجاجي. ولكنها يمكن أن تعاني عدم استقرار حراري بسبب تبلور الإضافات. لقد وُجِدَ أنّ إضافة مشابه ديميري لـــ PVK، هو 1،3-بيس كاربازوليل بروبان (BisCzPro) أمرٌ فعّالٌ جداً[159,158]. عند الاستعاضة عن ECZ بمركب BisCzPro أو خلائط ECZ/BisCzPro، يمكن توليف درجة حرارة الانتقال الزجاجي، ومدى تبعيّة الانعراجيّة، وذلك بتغيير نسب الإضافات. ويبقى الغشاء شفّافاً عند درجات حرارة عالية.

الاستقرار. إنّ المواد المركّبة البوليميريّة المشوبة بـــ 2،5-ثنائي ميثيل -4-(4′-نترو فينيل آزو) فينيل بنزيل إيثر مستقّرة الطور، في حين تُبدي المواد المركّبة المشوبة بـــ 2،5-ثنائي ميثيل -4-(4′-نترو فينيل آزو) فينيل أوكتيل إيثر تركيزاً حرجاً عند 47 في المئة، إذْ سرعان ما تتحلّل المادّة المركّبة عند تركيز أعلى من ذلك بسبب تبلور الصباغ[160].

2.3.4.1. **الهولوغرامات**

يمكن إنتاج هولوغرامات قابلة للمحو باستعمال مفعول الانكساريّة الضوئيّة بإعادة توزيع للشحنة محرَّضٍ ضوئياً في مادّة للضوء اللاخطي. يجري تحقيق تغييرات موضعيّة في قرينة الانكسار، بحيث تتكوّن هولوغرامات ديناميكيّة قابلة للمحو وتسبب انعراج الضوء المرئي. يجري تحقيق مفعول الانكساريّة الضوئيّة بتعريض المادّة لنمطٍ من الشدّة البصريّة يتضمّن مناطق ساطعة وأخرى عاتمة، كتلك التي تتكوّن عند تداخل حزمتين ليزريّتين في حالة الكتابة. تُهاجر الشحنات الحرّة المتولّدة في المادّة إلى المناطق المُناسبة

لتكوّن حقول حيِّز–مشحون كهربائية داخلية، تؤدّي إلى انعراج الضوء عند القراءة بما يتوافق مع المفعول الكهربصري[161].

لقد تبيّن أنّ هذا المفعول مفيد في تخزين هولوغرامات حجميّة الطور. يمكن شرح آليّة مفعول الانكساريّة الضوئيّة كما يلي : تجري إضاءة البلّورات بنمطٍ ضوئي، مثلاً : نمط تداخل حزمتين ليزريّتين. فتُثار بنتيجة ذلك الشحناتُ في المناطق الساطعة من العيوب في النطاق الموصل أو نطاق التكافؤ، ويُعاد توزيعها وحجزها في المناطق الأعتم على التفضيل. وينشأ بذلك نمط توزّع فراغي للشحنة، يؤدّي إلى تعديل قرينة الانكسار بتأثير المفعول الكهربصري. منابع الشحنات أو أفخاخها هي في الغالب شوارد معادن انتقاليّة، توجد في حالات تكافؤ مختلفة. أما الانتشار–المفعول الفوتوڤولطائي الحجمي– والانحراف في الحقول الخارجيّة، وفي حقول الحيِّز المشحون، وفي الحقول الكهربائيّة الحراريّة فتُعرف باسم آليّات قيادة أو إدارة انتقال الشحنة.

أوّل الإشارات إلى بلّورات سائلة ضوئيّة الانكسار ظهرت عام 1994. ومنذ ذلك الحين تحسّن أداء هذه المواد تحسّناً كبيراً.

ولقد جرى إنجاز تصوير هولوغرافي رجعي الانعكاس لكامل الحقل، عبر وسط عَكر باستعمال مادّة مركّبة بوليميريّة ضوئيّة الانكسار بصفتها بوابة ترابط[162]. كانت التجهيزات الضوئيّة الانكسار مؤسّسة على قاعدة PVK وTNFDM المُشاب بحامل اللون 1-(2′-إيثيل هكسيل أوكسي)-2،5-ثنائي ميثيل-4-(4′-نترو فينيل آزو)بنزين. وهناك بعض الدلائل على تفاعل TNFDM مع حوامل اللون تفاعل تعقيد[163].

تعتمد تقنيّة تسجيل الهولوغرامات، وقراءتها غير الإتلافيّة في البوليميرات الضوئيّة الانكسار امتصاص فوتونين–اثنين معاً. تتشكّل الهولوغرامات اعتماداً على مفعول الانكساريّة الضوئيّة. و تستعمل التقنية إثارة حامل اللون الفعّال كهربائياً بنبضات فمتوثانية أي في مجال 10^{-15} ثانية، ثُمّ يتبعها حقن شحنات في حاضنة PVK. يمكن محو الهولوغرام محواً كاملاً باستعمال حزمة ليزر نبضي. ولكن تبقى غير حسّاسة لتأثير حزم أمواج ليزريّة مستمرّة بطول الموجة نفسه[164].

أمّا حامل اللّون N،N-ثنائي فينيل-7-(2-(4-بيريدينيل)-إثينيل-9،9-ثنائي-نظامي-ديسيل-9H-فلورين-2-أمين (AF-50)، انظر الشكل (1-13)، فقد جرت دراسته في

حاضنة PVK، وذلك لتطبيقات القراءة والكتابة[165]. جرت كتابة المعلومات على العيِّنة باستعمال الخطّ 325 nm من موجة ليزر He-Cd مستمرّة. يخضع PVK/AF-50 بتأثير الإشعاع الليزري لتغيّر كيميائي مسبّباً انزياحاً نحو الأزرق في طيف التألّق الضوئي. تقترح الاستقصاءات بالأشعة تحت الحمراء تشكّل نظام مترافق جديد مثل كيتيمين. ويبدو أنّ التحوّل الكيميائي غير عكوس.

الشكل (1−13): N،N-ثنائي فينيل -7-(2-(4-بيريدينيل)-إثينيل -9،9-ثنائي-نظامي -ديسيل -9H-فلورين -2-أمين.

لقد جرى استعمال بوليمير ضوئي الانكسار من DMNPAA وTNF وECZ و PVK للتخزين الضوئي الثلاثي الأبعاد القابل لمحو المعطيات وكتابتها، وذلك تحت إثارة فوتونين اثنين معاً[166]. وجرى تحقيق كثافة معلومات ثلاثيّة الأبعاد تصل إلى 5 غيغابِت في السنتمتر المكعّب بالإضاءة بحزمة نبضيّة بطول موجة تحت الأحمر قدره 800 nm عند عمليّة التسجيل.

يمكن محو المعلومات المسجّلة محواً كاملاً بالإضاءة فوق البنفسجيّة. يمكن لجزيئات حوامل اللون المزدوجة الاستعمال أن تتيح حفراً متلوّناً ضوئياً (Photochromic) للشبكات الهولوغرافية غير عكوس، أو حفراً ضوئي الانكسار للشبكات الهولوغرافية قابلاً للمحو، وذلك في حيِّز التخزين نفسه[167].

عند طول موجة قدره 675 nm يخضع حامل اللون لتفاعل كيميائي ضوئي ينشأ عنه حفر هولوغرافي غير عكوس، ولاحقاً، عند موجات أطول، يمكن تخزين هولوغرامات ضوئيّة الانكسار قابلة للمحو في الموقع نفسه.

يتمتّع الحفر الكيميائي الضوئي بنصف عمر عتمة محدود الانتشار قدره حوالى أسبوعين، وذلك تبعاً لدرجة التحوّل الزجاجي للمادّة المركّبة. تُستعمل المواد المركّبة المكوّنة من PVK ومن بوتيل بنزيل فتالات، أو ثلاثي كريسيل فوسفات بصفتها ملدّنات. أما المُحسّسات ومولّدات الشحنة فتتألّف من C-60 أو TNF. يتكوّن حامل اللون من كِسَر ذات

بنية أساسيّة من 2-(5،5- ثنائي ميثيل-3-ستيريل-حلقي هكس-2-إنيليدين)- مالونونتريل. انظر الشكل (1-14).

يمكن لحوامل اللون أن تفيد في حفر الشبكات الفعّال الضوئي الانكسار، كما أنها نشيطة من الناحية الكيميائية الضوئيّة، وربّما بتفاعلات كيميائيّة ضوئيّة من نمط 2+2 عند تحسّس الثلاثيات. تتعلّق كفاءة الانعراج الخارجي الضوئي الانكسار تعلّقاً كبيراً بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي للمواد المركّبة. تزداد الكفاءة عند درجات حرارة انتقال زجاجي منخفضة.

DCPT

4 NEt 2 DCPT

الشكل (1-14): 2-(5،5-ثنائي ميثيل-3-ستيريل-حلقي هكس-2-إنيليدين)- مالونونتريل وحوامل لون متعلّقة به [167].

تبدو القاعدة التالية قاعدةً عامّة : إنّ أزمنة استجابة المواد المركّبة البوليميريّة الضوئية الانكسار تتعلّق تعلّقاً كبيراً بكلّ من درجة حرارة الانتقال الزجاجي، وحامل اللون الكهربصري [168].

تستجيب المواد المركّبة، ذات درجات حرارة انتقال زجاجي أخفض من درجة حرارة القياس، وبمحتوى متنوّع من الحوامل اللونيّة، ضمن أزمنة استجابة متقاربة في المجال 200−500 ميللي ثانية.

ولكن، تظهر فروقات جوهريّة في المواد المركّبة ذات درجات حرارة انتقال زجاجي أعلى من درجة حرارة القياس. في هذه الحالة تُبدي المواد المركّبة التي تحتوي محتوى أعلى من الحوامل اللونيّة أداء أفضل في الحالة المستقرّة. إلاّ أنّ زمن استجابتها أبطأ من تلك التي تحتوي محتوى أقلّ من الحوامل اللونية. يمكن تحقيق حفر ضوئي الانكسارية

عكوس، وحفر موضعي مُحرّض ضوئياً غير عكوس، في مواد مركّبة بوليميريّة ذات درجات حرارة انتقال زجاجي منخفضة من PVK وTNF وECZ و N-(4-نترو فينيل)-1-برولينول [169].

4.4.1. التجهيزات الفوتوفولطائيّة

إنّ الآليّة الفوتوفولطائيّة هي ببساطة الآليّة المُعاكسة لتلك المستعملة في التجهيزات المُصدِرة للضوء. وعليه فإن الخبرة المكتسبة في التجهيزات المصدِرة للضوء مفيدة في تطوير التجهيزات الفوتوفولطائيّة.

بامتصاص الضوء تُثار الجُزَيْئات من حالة دنيا إلى حالة مُثارة، فنجد الإكسيتونات. يمكن للإكسيتون أن يتحلّل بآليّات متعدّدة ليست مفيدة في توليد الطاقة الكهربائيّة. ولكن، يمكن للإكسيتون أن يتفرّق إلى زوج من الشحنات، إنّ هذه الآليّة هي المسؤولة عن المفعول الفوتوفولطائي.

تحدث التيارات المحرّضة الضوئيّة من تفريغ الشحنة عند المساري. يتأثّر انتقال الشحنة بتفاعلات إعادة التجمّع أثناء الهجرة إلى المساري، وبخاصّة إذا كانت المادّة نفسها تؤدّي دور وسط ناقل للإلكترونات وللثقوب على السواء. يمكن للتفاعلات المتبادلة مع الذرّات أو الشحنات الأخرى أن تؤدّي إلى إبطاء الهجرة، وتحدّ من التيار [170].

هناك عدّة أسباب لاستعمال المواد العضويّة في تطبيقات الخلايا الشمسيّة الفوتوفولطائيّة. يكمن أهمها في المميّزات الخاصّة التي تتمتع بها المواد العضوية [170]:

1. تمكن معالجة المواد العضويّة بسهولة بالطلي الدوامي، وبتقانات مبضع الجراح، أو بالتبخير من خلال قناع.
2. الكميّات التي نحتاجها منها هي بالمقارنة صغيرة نسبيّاً. إنّ سيرورة إنتاج المواد العضويّة أسهل من سيرورة إنتاج المواد اللاعضويّة.
3. يمكن توليف المواد العضويّة كيميائياً بهدف الحصول على الخواص المرغوبة، مثل النطاق المحظور (فجوة طاقية)، والانحلاليّة، وغيرها. كما إنّ التنوّع الكبير في البنى الكيميائيّة، والوظائف متوفّر أساساً في المواد العضويّة.

ليست الخلايا البوليميريّة الفوتوفولطائيّة مهمّة فقط لتطبيقاتها التقليديّة مثل توليد الطاقة الكهربائيّة، بل أيضاً في تحسّس الصور الرقميّة للمساحات الواسعة [171].

وهناك بعض البوليميرات المترافقة، والأصبغة، وأنماط الزجاج الجُزَيْئي العضوي التي تتمتّع بخواص نصف ناقلة.

إنّ مُعامِل امتصاص المواد العضويّة أعلى بكثير مقارنة بالسيليكون، حتّى إنّ مجرّد 100 nm كافية لامتصاص ما بين 60 إلى 90 في المئة عند استعمال وجه خلفي عاكس. يتيح مُعامِل الامتصاص المرتفع إمكانيّة تصنيع خلايا شمسيّة رقيقة جدّاً، مع حاجة أصغريّة للمواد. وعلاوة على ذلك يمكن تكييف المواد العضوية إلى حدّ كبير.

من المتوقّع أن يكون ممكناً تصنيع التجهيزات الفوتوڤولطائيّة العضوية على نطاق واسع باستعمال سيرورات بدرجات حرارة منخفضة، وبكلفة زهيدة[172]. وبعكس التجهيزات الفوتوڤولطائيّة اللاعضوية فإنّ عمق الاختراق في التجهيزات العضوية صغير.

إنّ عيباً كبيراً في الخلايا الفوتوڤولطائية البوليميريّة يتمثّل بانخفاض التيار المحرَّض ضوئياً، وذلك يعود إلى ضعف حراك حوامل الشحنة وقِصَر مسافة هجرة الإكسيتونات. ولكن يمكن تحسين التيار الكهربائي الناتج من الخلايا الفوتوڤولطائية البوليميريّة تحسيناً جوهرياً بإضافة كميّة صغيرة من كهرليت صلب شاردي[173].

من المعلوم أنّ طيف الإشعاع الشمسي ليس وحيد اللون. إنّ إحدى التحديات لأَمْثَلَة التجهيزات الفوتوڤولطائيّة تكمن في جعلها موائِمة لطيف الإشعاع الشمسي. تُعرّف الكفاءة الداخليّة : فوتون إلى تيار بالصيغة :

$$\eta_i = \frac{I_{\max}}{G\lambda}\frac{hc}{e} \qquad (3\text{-}1)$$

حيث : $I_{\max}$ هو تيار الدارة المقصورة.

G الإضاءة.

λ طول الموجة.

h ثابت بلانك.

c سرعة الضوء.

e الشحنة الكهربائيّة العنصريّة.

أمّا الناتج الفوتوڤولطائي الخارجي η_e فهو يُعرَّف بأنه نسبة الطاقة الكهربائيّة العظمى $P_{\max}$ التي جرى جمعها، إلى جداء الإضاءة G بسطح التجهيزة S.

$$\eta_e = \frac{P_{\max}}{GS} \qquad (4\text{-}1)$$

يمكن التعبير عن الناتج الفوتوڤولطائي الخارجي بدلالة ناتج التوليد الضوئي ϕ، ومُعامل الملء f، بالعلاقة $\eta_e = \phi A f \, eV_{\max} / h\nu$. من هذه المُعطيات يمكن تقدير الكفاءة العظمى الممكنة.

يمكن افتراض أنّ ناتج التوليد الضوئي ϕ يساوي 1 تقريباً، وكذلك الأمر بشأن مُعامل الملء f. النسبة بين الطاقة الإلكترونيّة المولَّدة والطاقة الإشعاعيّة المُمتصّة $eV_{\max} / h\nu$ هي حوالى $1/4$. فإذا افترضنا أنّ امتصاص ضوء الشمس A يساوي 0.5 استنتجنا أنه يمكن تقدير الناتج الفوتوڤولطائي الخارجي الأعظمي بحوالى 10 في المئة. إنّ العوامل المهمّة في تحقيق هذه الكفاءة هي طول انتشار الإكسيتونات وحراك الشحنات[170].

أمثلة على جُزَيْئات تتمتّع بوظائف مانحة تشمل الكلوروفيل، ومعقّدات الفتالوسيانين، والبيريلين. وتمثّل الفولرينات وMEH-PPV أمثلة على جُزَيْئات ذات وظائف مُتقبّلة.

الفولرينات هي متقبّلات فعّالة للإلكترونات في البوليمرات المُثارة ضوئياً. فهي تحاكي بعض خطوات انتقال الإلكترونات في عمليّة التركيب الضوئي.

ولقد جرى تحقيق كفاءة تحويل تصل إلى 4 في المئة بمزج بوليميرات مع مشتقات الفولرين وسلينيد الكادميوم، وثاني أوكسيد التيتانيوم[174]. تعاني الفولرينات تفاعلاً كيميائياً ضوئياً بوجود الأكسجين[175].

لقد جرى استعمال شبكات متداخلة مع فولرينات معدّلة[176]. يمكن إنتاج شبكات متداخلة بالتبخير المشترك للفولرينات والأصبغة الجزيئيّة مثل فتالوسيانين التوتياء. وعلى سبيل المقارنة فقد جرت الإشارة إلى كفاءة ضئيلة مقدارها 1.05 في المئة في الخلايا الشمسيّة[177].

أما أنظمة داياد (Dyad) فيجري النظر إليها كجُزَيْئات متقبّلة للإلكترونات مرتبطة برابطة مشتركة مع مانح فعّال ضوئياً.

وفي هذا السياق تبدو واعدة بوجه خاص الفولرينات بصفتها وحدات متقبّلة للإلكترونات مجمّعة مع الفتالوسيانينات بصفتها مانحة للإلكترونات.

في الخلايا الشمسيّة العضويّة المكوّنة من فتالوسيانين التوتياء وصباغ البيريلين كان من الممكن رفع تيار الدارة المقصورة بنسبة 1.5 عند مضاعفة الضغط الجزئي للأكسجين ثلاث مرّات عمّا هو عليه في الجو العادي[178]. إنّ بنية معقّد الفتالوسيانين المعدني مبيّنة في الشكل (15-1).

تجري إضافة صباغ البريلين مثل بيريلين رباعي كربوكسيليك–بيس–بنزْإيميدازول بهدف توسيع طيف الامتصاص[179]. ويمكن تحقيق كفاءة تحويل طاقة تصل إلى 1.9 في المئة تحت إضاءة قياسيّة ($100\,m\,W\,cm^{-2}$).

ولقد جرت الإشارة إلى انفصال شحنات مُحرّض ضوئياً طويل الأمد (بعمر قدره 200 ns) في الحالة الصلبة[180]. إنّ طول عمر الحالة المنفصلة للشحنات يجعلنا نفكّر بجمع الشحنات بمساري مناسبة، وباستعمال أنظمة الانتقال الإلكتروني هذه في التطبيقات الفوتوڤولطائيّة العضويّة.

يتكوّن بوليمير مشترك ذو نطاق محظور منخفض من پولي (2،7-(9،9-ثنائي أوكتيل) فلورين-co-5،5′-(4،7-ثنائي سيلينو فينيل)-2،2′-إيل -2،1،3-بنزو ثيادايزول). إنّ النطاق المحظور الضوئيّة لهذا النوع من البوليميرات المشتركة منخفضة جدّاً، فهي 1.87 eV في حالة بوليمير مشترك جرى الحصول عليه من الفلورين المُستبدَل و 4،7-ثنائي سيلينوفِن-2′-إيل-2،1،3-بنزو ثيادايازول، وهي 1.77 eV في حالة بوليمير مشترك مُشابه من 4،7-ثنائي سيلينوفِن-2′-إيل-2،1،3-بنزوسيلينا ديازول. وقد لوحظ انتقال سريع فعّال للطاقة من مقاطع الفلورين لتضييق مواقع الفجوات الطاقيّة[181].

تشير الدراسات إلى أنّ PFSeBT هو بوليمير محتمل للعمل كمانح للإلكترونات في الخلايا البوليميريّة الفوتوڤولطائيّة[184,183]. تتمتّع التجهيزات بطيف استجابة يصل إلى 680 nm. وجرى تحقيق كمون دارة مفتوحة قدره 1.00 V، وكثافة تيّار دارة مقصورة قدره 4.42 ميللي أمبير على السنتمتر المربّع. أما كفاءة تحويل الطاقة فهي 1.67 في المئة.

إنّ البوليميرات المشتركة المترافقة من 9،9-ثنائي أوكتيل فلورين و 4،7-ثنائي-2-ثينيل-2،1،3-بنزو ثيادايزول الممزوجة مع ميثانو فولرين [6،6]-Ph C61-حمض بوتيريك ميثيل إستر تُظهر استجابة طيفيّة حتّى 650 nm. إضافة إلى ذلك يصل كمون الدارة المفتوحة إلى 0.95 V. وتصل كفاءة تحويل الطاقة إلى 2.24 في المئة في المُحاكي الشمسي. تُحافظ التجهيزات الفوتوڤولطائيّة على كفاءة تحويل الطاقة العاليّة عند معدّلات إضاءة مرتفعة. يتيح هذا الأمر بناء وحدات عالية الكفاءة مع مجمّعات للضوء[185].

تشير الدراسات لخلائط MEH-PVV والفولرينات المحتوية على بوليميرات مترافقة، أنّ كلا البوليميرين يساهمان في امتصاص الضوء في الخلايا الفوتوڤولطائيّة[186]. أما كفاءة تحويل الطاقة للضوء الأبيض فهي 0.01 في المئة.

الشكل (1-15): معقّد فتالوسيانين التوتياء• [182]

يمكن تحسين كفاءة البوليميرات فائقة التشعّب من الفينيلين ڤينيلين بخلطها مع كميّات ضئيلة من MEH-PVV [187]. إنّ جمع MEH-PVV بصفته مانحاً للإلكترونات مع پولي (بيريدوبيرازين ڤينيلين) بصفته متقبّلاً للإلكترونات يُعطي كموناً قدره 900 mV في الدارة المفتوحة تحت ضوء وحيد اللون ضعيف الشدّة[188].

5.4.1. الإصدار التلقائي المُضخَّم

لقد جرت الإشارة إلى إصدار تلقائي مُضخَّم (ASE) أزرق منخفض العتبة في بوليمير مشترك إحصائيّ من 9،9′-ثنائي هكسيل فلورين-2،7-ثنائي ڤينيلين-ميتا-فينيلين ڤينيلين وبارا-فينيلين ڤينيلين ومن خلائطه مع PVK [189]. يؤدّي كلٌّ من PVK وCPDHFPV بالترتيب دورَ مانحٍ ومتقبّلٍ لانتقال طاقة الإثارة من نمط فورستر.

كما جرت ملاحظة إصدار تلقائي مُضخَّم عند حوالى 400 mm في أغشية بوليميريّة من PS وPVK المشوب حتّى 20% بالجُزَيْئات العضويّة الناقلة للثقوب TPD [190,97]. لذلك تعدّ هذه الأغشيّة موادّ واعدة لاصطناع ديودات ليزريّة عضويّة مُصدِرة للضوء الأزرق.

• التوتياء أو الزنك (zn)

6.4.1. العناصر البصريّة

تقليدياً، يشتمل أي نظام بصري على العديد من العدسات بهدف حرف حزم الأشعة الضوئيّة. يمكن إنقاص الزيغ اللوني (Chromatic aberration) بتجميع مواد زجاجيّة ذات خصائص تشتّت مختلفة.

فمثلاً، العدسات الجسميّة في مِقراب تشتمل على عدسة موجبة تستعمل مادة زجاجيّة منخفضة التشتُتيّة، وعلى عدسة سالبة تستعمل مادة زجاجيّة عالية التشتُتيّة. تُجمّع هذه العدسات لتصحيح الزيغ اللوني الذي يظهر عند المحور.

ولكن، وعندما يكون توزيع العدسات مقيّداً، أو تكون المواد الزجاجيّة المستعملة محدودة، لا يكون من الممكن أحياناً تصحيح الزيغ اللوني تصحيحاً كاملاً. من ناحية أخرى، يمكن تخفيف الزيغ اللوني بتركيب شبكة انعراج على عدسة. يمكن تكوين هذه الشبكة من PVK. إذ يمكن تشبيك PVK في شبكة انعراج.

ولكنّ PVK مادّة شديدة الهشاشة، ويمكن لجهد ضئيل أن يكسرها بسهولة. وأكثر من ذلك، فإنّ هذا الأسلوب يتطلّب وقتاً طويلاً، وهو من ثَمّ غير صالح في السيرورات الصناعيّة.

طريقة أخرى تتمثّل بتطبيق PVK بالقولبة الملدّنة حرارياً. ثُمّ يُذاب البوليمير بمذيب يجري تبخيره لتكوين العنصر البصري. أسلوب آخر أيضاً يتمثّل بتزويد القالب بمونومير NVK، ثُمّ تجري البلمرة في القالب لتحويله إلى PVK وفق نمط تفاعل بلمرة حراريّة بين 70 و130 درجة مئويّة. البلمرة الضوئيّة أيضاً ممكنة، مثلاً باستعمال 1-هيدروكسي حلقي هكسيل-فينيل-كيتون[191].

7.4.1. البوليميرت المضادة للكهرباء الساكنة

يمكن تحويل PVK أو مشتقاته النتراتيّة إلى مواد نصف ناقلة بإدخال وحدات لونيّة حساسة للضوء قادرة على تشتيت الكهرباء الساكنة. يمكن أن تتولّد الكهرباء الساكنة أثناء تداول المواد[192].

8.4.1. تطبيقات أخرى

1.8.4.1. التصوير المجهري

يُستعمل PVK في الركائز الزجاجيّة المطليّة بالبوليمير في بسط وتثبيت الحمض النووي الريبي المنقوص الأوكسجين DNA. وهكذا يمكن تعيين الموضع الدقيق للمورّثة على الـــDNA باستعمال إجهاريّة التألّق الفلوري، وإجهاريّة القوّة الذريّة (AFM). لقد جرت مراقبة جُزَيْئات DNA مجمّعة وممتطة جزئياً على زجاج غير مطلي. يبيّن هذا أنّ DNA يتفاعل بصلادة مع السطح بسبب الاستقطاب العالي لسطح الزجاج.

يتثبّت فقط عدد ضئيل من جُزَيْئات DNA على الزجاج المطلي ببولي(ڤينيل بوتيرال). أما السطوح المطليّة بـــPVK وبولي(فِنازاسيلين) فهي تثبّت وتبسط بشكلٍ كافٍ جُزَيْئات DNA. هذا تفاعل خاص يُرْجَعُ إلى التكديس من النمط π بين الأمينات العطريّة في البوليميرات، والأزواج الأساسيّة في جُزَيْئات DNA[193].

5.1. المورّدون والعلامات التجاريّة

أمثلة على العلامات والأسماء التجاريّة المتوفرّة مبيّنة في الجدول (1-6).

الجدول (1-6): أمثلة على بوليميرات(N-ڤينيل كاربازول) المتوفرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتِج	المرجع
Luvican®	BASF	3
Polectron®	Genaral Aniline and Film Corporation	3
Policarb™	POLICARB	3

6.1. الأمان

إنّ NVK ضارٌ إذا جرى ابتلاعه أو امتصاصه عبر الجلد. كما يُشَكُّ أنّ NVK يُسبب السرطان. أما PVK فهي مادّة مستقرّة، ولكنها غير متوافقة مع العوامل المؤكسدة القويّة. ولم يجرِ تحري سميّتها بوجه كامل[194].

المراجع

1. J. M. Pearson and M. Stolka. *Poly(N-vinylcarbazole), volume 6 of Polymer Monographs*. New York: Gordon and Breach, 1981.

2. J. M. Pearson. "Vinyl Carbazole Polymers." In: H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, eds., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, 1989. vol. 17, pp. 257–294.

3. J. V. Grazulevicius, P. Strohriegl, J. Pielichowski, and K. Pielichowski. “Carbazole-containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications.” *Progress in Polymer Science*: vol. 28, no. 9, September 2003, pp. 1297–1353.

4. M. D. Shattuck and U. Vahtra. "Organic Photoconductive Compositions and their Use in Electrophotographic Processes." US Patent 3 484 237, assigned to International Business Machine Corporation, Armonk, N.Y., 16 December 1969.

5. X. Jiang, R. A. Register, K. A. Killeen, M. E. Thompson, F. Pschenitzka, and J. C. Sturm. “Statistical Copolymers with Side-chain Hole and Electron Transport Groups for Single-layer Electroluminescent Device Applications.” *Chemistry of Materials*: vol. 12, no. 9, 2000, pp. 2542 – 2549.

6. M. Wainwright, J. Griffiths, J. T. Guthrie, A. P. Gates, and D. E. Murray. “Copolymers of N-vinylcarbazole with Monomers Containing Carboxylic Acid Groups or Carboxylic Anhydride Groups. I.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 44, no. 7, March 1992, pp. 1179–1186.

7. J. S. Heo, N. H. Park, J. H. Ryu, Q. H. Choi, and K. D. Suh. “Novel Light Emitting Diode Using Organic Electroluminescence Microcapsules.” *Macromolecular Chemistry and Physics*: vol. 204, no. 16, November 2003, pp. 2002–2006.

8. Q. Ling, M. Yang, W. Zhang, H. Lin, G. Yu, and F. Bai. “PL and EL Properties of a Novel Eu-containing Copolymer.” *Thin Solid Films*: vol. 417, no. 1-2, September 2002, pp. 127–131.

9. Q. Ling, M. Yang, Z. Wu, X. Zhang, L. Wang, and W. Zhang. “A Novel High Photoluminescence Efficiency Polymer Incorporated with Pendant Europium Complexes.” *Polymer*: vol. 42, no. 10, February 2001, pp. 4605–4610.

10. W. W. Limburg and D. A. Seanor. Copolymers of N-vinylcarbazole and N-vinylphthalimide and Derivatives Thereof. US Patent 3 970 602, assigned to W. W. Limburg and D. A. Seanor, July 20, 1976.

11. D. W. Kim, H. Moon, S. Y. Park, and S. Il Hong. “Synthesis of Photoconducting Nonlinear Optical Side-chain Polymers Containing Carbazole Derivatives.” *Reactive and Functional Polymers*: vol. 42, no. 1, September 1999, pp. 73–86.

12. Y. Shirota. “Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Devices.” *Journal of Materials Chemistry*: vol. 10, no. 1, 2000, pp. 1–25.

13. P. Strohriegl and J. V. Grazulevicius. “Charge-transporting Molecular Glasses.” *Advanced Materials*: vol. 14, no. 20, October 2002, pp. 1439–1452.

14. S. Grigalevicius, E. Lideikis, J. V. Grazulevicius, V. Gaidelis, J. Antulis, V. Jankauskas, F. Tran Van, and C. Chevrot. “Synthesis and Properties of the Polymers Containing 3,3'-Dicarbazyl Units in the Main Chain and their Model Compounds.” *Polymer*: vol. 43, no. 21 October 2002, pp. 5693–5697

15. A. Balionyte, S. Grigalevicius, and J. V. Grazulevicius. “Synthesis and Properties of Polymers Containing Aromatic Amino Groups in the Main Chain and their Glass-Forming Model Compounds.” *European Polymer Journal*: vol. 40, no. 8, August 2004, pp. 1645– 1650.

16. W. S. Lyoo. “Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Poly(N-vinylcarbazole) with a High Yield Using Low-Temperature Heterogeneous-solution Polymerization.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 39, no. 4, February 2001, pp. 539–545.

17. M. Kamachi, H. Q. Guo, and A. Kajiwara. “Block Copolymer Synthesis of N-vinylcarbazole and Cyclohexene Oxide by Radical/Cation Transformation Polymerization.” *Macromolecular Chemistry and Physics*: vol. 203, no. 7, May 2002, pp. 991–997.

18. K. Fujiki, M. Sakamoto, A. Yoshida, and H. Maruyama. “Radical Grafting from Glass fiber Surface: Graft Polymerization of Vinyl Monomers Initiated by Azo Groups Introduced onto the Surface.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 37, no. 13, July 1999, pp. 2121–2128.

19. J. Steinmetz, S. Kwon, H.-J. Lee, E. Abou-Hamad, R. Almairac, C. Goze-Bac, H. Kim, and Y.-W. Park. “Polymerization of Conducting Polymers inside Carbon Nanotubes.” *Chemical Physics Letters*: vol. 431, nos. 1-3, November 2006, pp. 139–144.

20. M. Baibarac, P. Gomez-Romero, M. Lira-Cantu, N. Casan-Pastor, N. Mestres, and S. Lefrant. “Electrosynthesis of the Poly(N-vinyl carbazole)/Carbon Nanotubes Composite for Applications in the Supercapacitors Field.” *European Polymer Journal*: vol. 42, no. 10, October 2006, pp. 2302–2312.

21. M. Baibarac, M. Lira-Cantú, J. Oró Sol, I. Baltog, N. Casañ-Pastor, and P. Gomez-Romero. “Poly(N-vinyl Carbazole) and Carbon Nanotubes Based Composites and their Application to Rechargeable Lithium Batteries.” *Composites Science and Technology*: vol. 67, nos. 11-12, September 2007, pp.2556–2563.

22. H.-X. Wu, X.-Q. Qiu, R.-F. Cai, and S.-X. Qian. “Poly(N-vinyl carbazole)-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis via Direct Free Radical Reaction and Optical Limiting Properties.” *Applied Surface Science*: vol. 253, no. 11, March 2007, pp. 5122– 5128.

23. B. Ustamehmetoglu, E. Sezer, and A. S. Sarac. “Oxidative Polymerization of N-vinylcarbazole in Polymer Matrix.” *Polymer International*: vol. 50, no. 6, June 2001, pp. 728–733.

24. R. Aldag and P. Neumann. Purification of poly(N-vinylcarbazole) containing impurities. US Patent 4 987 220, assigned to BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE), 22 January 1991.

25. C. R. Costin, T. W. Hazell, G. W. Ceska, and J. P. Horgan. Process for the removal of N-vinylcarbazole from poly(N-vinylcarbazole). US Patent 5 175 248, assigned to Sartomer Company, Inc. (Exton, PA), 29 December 1992.

26. M. Sakakibara, Y. Takeuchi, and D.-k. Ding. Electroluminescent material and electroluminescent cell. US Patent 6 451 458, assigned to JSR Corporation (Tokyo, JP); International Center for Materials Research (Kawasaki, JP); TECO Electric and Machinery Co., Ltd. (Taipei, TW), 17 September 2002.

27. M. Ohoka, S. Misumi, and M. Yamamoto. "Determination of Propagation Rate Coefficient of Free-Radical Polymerization of N-vinylcarbazole by Pulsed-laser Polymerization." *Polymer Journal*: vol. 31, no. 10, 1999, pp. 878–882.

28. M. Yin, C. Barner-Kowollik, J. P. A. Heuts, and T. P. Davis. "Complications in the 355 nm Pulsed-laser Polymerization of N-vinylcarbazole." *Macromolecular Rapid Communications*: vol. 22, 13, September 2001, pp. 1035–1040.

29. W. S. Lyoo, H. Do Ghim, H. S. Kim, J. H. Kim, S. S. Kim, W. S. Yoon, J. W. Lee, and S. S. Lee. "Low-temperature Photoinitiation Solution Polymerization Behavior of N-vinylcarbazole in Tetrahydrofuran." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 86, no. 14, December 2002, pp. 3667–3672.

30. J. S. Lee, W. S. Lyoo, S. K. Noh, J. H. Kim, J. W. Lee, H. D. Ghim, and J. Y. Lee. "Preparation of High-Molecular-Weight Poly(N-vinylcar-bazole) by the Photoinduced Low-Temperature Solution Polymerization of N-vinylcarbazole in 1,1,2,2-tetrachloroethane." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 89, no. 9, August 2003, pp. 2391– 2396.

31. C. J. Lee, D. H. Kim, J. M. Oh, K. H. Park, N. Kim, B. C. Ji, and W. S. Lyoo. "Solution polymerization behavior of N-vinylcarbazole by low-temperature azoinitiator." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 76, no. 10, June 2000, pp. 1558–1563.

32. M. Biswas and S. S. Ray. Recent Progress in Synthesis and Evaluation of Polymer-montmorillonite Nanocomposites." In: *New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies*, volume 155 of Advances in Polymer Science. Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2001, pp. 167-221.

33. Y. H. Yu, C. Y. Lin, and J. M. Yeh. "Poly(N-vinylcarbazole)-clay Nanocomposite Materials Prepared by Photoinitiated Polymerization with Triarylsulfonium Salt Initiator." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 91, no. 3, February 2004, pp. 1904–1912.

34. A. Maity and M. Biswas. "Alumina-based Water-Dispersible Conducting Nanocomposites of Polypyrrole and Polypyrrole with Poly(N-vinylcar-bazole)." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 90, no. 4, October 2003, pp. 1058–1065.

35. A. Maity and M. Biswas. "A Nanocomposite of Poly(N-vinylcarbazole) with Nanodimensional Alumina." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 88, no. 9, May 2003, pp. 2233–2237.

36. M. C. Baird and Q. Wang. Synthesis of Polymers of Vinyl Ethers, 1,5-Hexadiene and N-vinylcarbazole. US Patent 5 439 996, assigned to Queen's University at Kingston (Kingston, CA), 8 August 1995.

37. N. Tsubokawa and T. Yoshihara. “Carbon whisker as an initiator of cationic polymerization of N-vinylcarbazole and N-vinyl-2-pyrrolidone.” *Polymer Journal* (Tokyo): vol. 23, 1991, pp. 177–183.

38. J. V. Crivello. Oligomeric and polymeric photosensitizers comprising a polynuclear aromatic group. US Patent 6 593 388, assigned to Renssealer Polytechnic Institute (Troy, MI), 15 July 2003.

39. I. V. Bulgarovskaya, V. M. Vozzhennikov, R. M. Gitina, D. V. Pebalk, and B. V. Kotov. “Photoelectric Properties of Donor-acceptor Polymer Compositions of Soluble Polyimides with poly(N-epoxypropyl)Carbazole and its Halogenated Derivatives.” *Russian Journal of Physical Chemistry*: vol. 76, no. 2, February 2002, pp. 291–295.

40. S. Spange, A. Graser, H. Muller, Y. Zimmermann, P. Rehak, C. Jager, H. Fuess, and C. Baehtz. “Synthesis of Inorganic/Organic Host-guest Hybrid Materials by Cationic Vinyl Polymerization within Y Zeolites and MCM-41.” *Chemistry of Materials*: vol. 13, no. 10, October 2001, pp. 3698–3708.

41. S. Spange, A. Graser, A. Huwe, F. Kremer, C. Tintemann, and P. Behrens. “Cationic Host-Guest Polymerization of N-vinylcarbazole and vinyl Ethers in MCM-41, MCM-48, and Nanoporous Glasses.” *Chemistry - A European Journal*: vol. 7, no. 17, September 2001, pp. 3722– 3728.

42. Y. Heischkel and H. W. Schmidt. “Synthesis of ABC-triblock Copolymers for Light Emitting Diodes.” *Macromolecular Chemistry and Physics*: vol. 199, no. 5, May 1998, pp. 869–880.

43. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, and M. Sambhi. “Polymerization and 2+2 Cycloaddition in the System N-vinylcarbazole-Tetracyanoethylene.” *Polymer*: vol. 12, no. 3, March 1971, pp. 209–220.

44. S. N. Bhadani, S. K. Sen Gupta, and A. K. Sinha. “Polymerization of N-Vinylcarbazole by Gaseous Initiators.” *Journal of Applied Polymer Science:* vol. 44, no. 1, January 1992, pp. 173–175.

45. H. Mori, S. Nakano, and T. Endo. “Controlled Synthesis of Poly(N-ethyl-3vinylcarbazole) and Block Copolymers via RAFT Polymerization.” *Macromolecules*: vol. 38, no. 20, October 2005, pp. 8192–8201.

46. M. Saçak. “Electrochemical Synthesis of Poly(N-vinyl carbazole) Doped with HSO− 4 and NO− 3 Anions.” *Journal of Applied Polymer Science:* vol. 74, 1999, pp. 1792–1796.

47. 47. H. Macit, S. Sen, and M. Sacak. “Electrochemical Synthesis and Characterization of Polycarbazole.” *Journal of Applied Polymer Science:* vol. 9, no. 3, May 2005, pp. 894–898.

48. G. Inzelt. “Formation and Redox Behaviour of Polycarbazole Prepared by Electropolymerization of Solid Carbazole Crystals Immobilized on an Electrode Surface.” *Journal of Solid State Electrochemistry*: vol. 7, no. 8, August 2003, pp. 503–510.

49. S. Jagadesan, R. C. Advincula, and S. Valiyaveettil. “Nanolithographic Electropolymerization of a Precursor Polymer Film to Form Conducting Nanopatterns.” *Advanced Materials*: vol. 17, no. 10, May 2005, pp. 1282–1285.

50. Y. Li, J. Yang, J. Xu, S. Li, J. Li, and M. Wan. “Poly(N-vinylcarbazole) and Polypyrrole Composites Synthesized by Laser-electrochemical Polymerization.” *Synthetic Metals*: vol. 72, no. 1, April 1995, pp. 41–44.

51. J. Jang, Y. Nam, and H. Yoon. “Fabrication of Polypyrrole-poly(N-vinylcarbazole) Core-Shell Nanoparticles with Excellent Electrical and Optical Properties.” *Advanced Materials*: vol. 17, no. 11, June 2005, pp. 1382–1386.

52. A. Iraqi and I. Wataru. “3,6-linked 9-alkyl-9h-carbazole Main-chain Polymers: Preparation and Properties.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 42, no. 23, December 2004, pp. 6041–6051.

53. A. Rembaum, A. M. Hermann, and R. Haack. “Reactions of N-vinylcarbazole with Anionic Initiators.” *Journal of Polymer Science. Polymer Letters Edition*: vol. 5, 1967, pp. 407–414.

54. Y. Chen, R. F. Cai, L. X. Xiao, Z. E. Huang, and D. C. Pan. “Synthesis and Characterization of Photoconductive C-60-N-vinylcarbazole Copolymers.” *Journal of Materials Science*: vol. 33, no. 18, September 1998, pp. 4633–4641.

55. J. Kim, G. J. Choi, and S. B. Lee. “Organolithium-initiated Polymerization of Carbazole Derivative Retaining Blue Light Photoluminescence.” *Abstracts of Papers*, 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, 22-26 August 2004, pages PMSE–275, 2004.

56. Y. W. Bai, X. F. Chen, X. H. Wang, and Q. F. Zhou. “Study on Liquid Crystallinity of Poly(N-vinylcarbazole).” *Chinese Journal of Polymer Science*: vol. 20, no. 2, March 2002, pp. 155– 159

57. Y. Suzuki. Electrophotographic photoconductor. US Patent 6 960 417, assigned to Ricoh Company, Ltd. (Tokyo, JP), 1 November 2005.

58. J. Kido, S. Suzuki, and K. Itoh. Charge transporting material, organic electroluminescent element, and light emitting panel. US Patent 6 960 398, assigned to Dai Nippon Printing Co., Ltd (Tokyo-to, JP), 1 November 2005.

59. A. Inami and K. Morimoto. Electrophotographic materials comprising polymeric intramolecular charge transfer complexes. US Patent 3 418 116, assigned to Matsushita Electric Ind Co Ltd., 12 December 1968.

60. R. M. Podhajny. Novel photoconductive carbzole polymers and photoconductive elements embodying same. US Patent 3 697 264, assigned to R. M. Podhajny, 10 October 1972.

61. D. E. Breen and R. A. Keller. “Intramolecular Energy Transfer between Triplet States of Weakly Interacting Chromophores. I. Compounds in which the Chromophores are Separated by a Series of Methylene Groups” *Journal of the American Chemical Society*: vol. 90, no. 8, 1968, pp. 1935–1940.

62. I. T. Kim, S. W. Lee, T. H. Kwak, J. Y. Lee, H. S. Park, S. Y. Kim, C. M. Lee, H. E. Jung, J. G. Kang, T. J. Kim, H. J. Kang, C. Park, and R. L. Elsenbaumer. “A New Photoluminescent Conjugated Poly(1-hexyl-3,4-dimethyl-2,5-pyrrolylene): Synthesis, Properties and Characterization.” *Macromolecular Rapid Communications*: vol. 23, no. 9, June 2002, pp. 551–554.

63. A. Rivaton, B. Mailhot, S. Robu, M. Lounaci, P. Bussiere, and J.-L. Gardette. “Photophysical Processes and Photochemical Reactions Involved in poly(N-vinylcarbazole) and in Copolymers with Carbazole Units.” *Polymer Degradation and Stability*: vol. 91, no. 3, March 2006, pp. 565–572.

64. S. Nespurek, V. Cimrova, J. Pfleger, and I. Kminek. “Free Charge Carrier Formation in Polymers under Illumination.” *Polymers for Advanced Technologies*: vol. 7, nos., 5-6, 1996, pp. 459– 470.

65. R. M. Schaffert. “A New High-Sensitivity Organic Photoconductor for Electrophotography.” *IBM Journal of Research and Development*: vol. 15, no. 1, pp. 75–89, January 1971. [electronic] <http://www.research.ibm.com.journal/rd/151/ibmrd1501K.pdf>.

66. G. Ramos, T. Belenguer, E. Bernabeu, F. del Monte, and D. Levy. “A Novel Photoconductive pvk/sio2 Interpenetrated Network Prepared by the Sol-gel Process.” *Journal of Physical Chemistry B*: vol. 107, no. 1, January 2003, pp. 110–112.

67. X. G. Li, S. H. Yang, Y. Xu, S. F. Yang, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, C. L. Yang, J. N. Wang, and W. K. Ge. “Photoconductivity of poly(N-vinylcarbazole) (PVK) Doped with the Metallofullerene DyC-82 and the Fullerenes C-84 and C-60.” *Israel Journal of Chemistry*: vol. 41, no. 1, 2001, pp. 45–50.

68. J. Kalinowski, G. Giro, M. Cocchi, V. Fattori, and R. Zamboni. “The Nature of Emitting States in Electroluminescence of Polymeric films Doped with Anthracene and Anthracene-based Supramolecules.” *Journal of Chemical Physics*: vol. 277, no. 3, April 2002, pp. 387– 396.

69. X. Z. Jiang, R. A. Register, K. A. Killeen, M. E. Thompson, F. Pschenitzka, T. R. Hebner, and J. C. Sturm. “Effect of Carbazole-Oxadiazole Excited-State Complexes on the Efficiency of Dye-Doped Light-Emitting Diodes.” *Journal of Applied Physics*: vol. 91, no. 10, May 2002, pp. 6717–6724.

70. T. Förster. “Transfer Mechanisms of Electronic Excitation.” *Discussions of the Faraday Society*: vol. 27, nos. 7–17, 1959.

71. D. L. Dexter. “A Theory of Sensitized Luminescence in Solids.” *Journal of Chemical Physics*: vol. 21, no. 5, May 1953, pp. 836–850.

72. P. N. Prasad, J. D. Bhawalker, P. C. Cheng, and S. J. Pan. Two-photon upconverting dyes and applications. US Patent 6 402 037, assigned to The Research Foundation of State University of New York (Amherst, NY), 11 June 2002.

73. H. Y. Byun, I. J. Chung, H. K. Shim, and C. Y. Kim. “Optoelectronic and Photophysical Properties of Polyfluorene Blends as Side-chain Length and Shape.” *Macromolecules*: vol. 37, no. 18, September 2004, pp. 6945–6953,.

74. S. Yamazaki and Y. Arai. Light emitting device and manufacturing method thereof. US Patent 6 897 608, assigned to Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd. (Atsugi, JP), 24 May 2005.

75. J. W. Choi, J. S. Kim, S. Y. Oh, and W. H. Lee. “Effect of Joule Heat on the Performance of Organic Electroluminescence Device.” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*: vol. 371, 2001, pp. 285–288.

76. H. Hirose, D. Okuda, H. Yoneyama, and M. Seki. Organic light emitting diode. US Patent 6 670 052, assigned to Fuji Xerox Co., Ltd. (Tokyo, JP), 30 December 2003.

77. T. H. Zyung, D. H. Hwang, and S. D. Jung. Encapsulation Method of a Polymer or Organic Light Emitting Device. US Patent 6 150 187, assigned to Electronics and Telecommunications Research Institute (Daejeon, KR), 21 November 2000.

78. P. Mahneke. Method and apparatus for spin-coating chemicals. US Patent 5 916 631, assigned to The Fairchild Corporation (Dulles, VA), 29 June 1999.

79. R. Emami. Apparatus and method for edge bead removal. US Patent 6 786 996, assigned to Applied Materials Inc. (Santa Clara, CA), 7 September 2004.

80. F. Pschenitzka and J. C. Sturm. “Three-color Organic Light-emitting Diodes Patterned by Masked Dye Diffusion.” *Applied Physics Letters*: vol. 74, no. 13, March 1999, pp. 1913–1915.

81. R. Satoh, S. Naka, M. Shibata, H. Okada, H. Onnagawa, and T. Miyabayashi. “White Organic Electroluminescent Devices Fabricated Using Ink-Jet Printing Method.” *Japanese Journal of Applied Physics*: Part 1, 43(11A), November 2004, pp. 7395–7398.

82. P. Vacca, M. G. Maglione, C. Minarini, G. Salzillo, E. Amendola, D. Della Sala, and A. Rubino. “PANI-CSA: An Easy Method to Avoid ITO Photolithography in PLED Manufacturing.” *Macromolecular Symposia*: vol. 228, August 2005, pp. 263–272.

83. G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising. “Realization of a Blue-light Emitting Device Using Poly(p-phenylene).” *Advanced Materials*: vol. 4, no. 1, 1992, pp. 36–37.

84. X. Gong, D. Moses, A. J. Heeger, and S. Xiao. “Excitation Energy Transfer from Polyfluorene to Fluorenone Defects.” *Synthetic Metals*: vol. 141, nos. 1-2, March 2004, pp. 17–20.

85. N. C. Yang, S. M. Lee, Y. M. Yoo, J. K. Kim, and D. H. Suh. “New Blue Electroluminescent n-type Polyfluorene Copolymers with a 1,3,4-Oxadiazole Unit in the Main Chain.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 42, no. 5, March 2004, pp. 1058– 1068.

86. T. W. Lee, O. O. Park, H. N. Cho, J. M. Hong, and Y. C. Kim. “White Emission from a Polymer Blend Light-Emitting Diode by Incomplete Cascade Energy Transfer.” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*: vol. 371, 2001, pp. 435–438.

87. F. I. Wu, R. Dodda, D. S. Reddy, and C. F. Shu. “Synthesis and Characterization of Spiro-Linked Poly(terfluorene): A blue-emitting Polymer with Controlled Conjugated Length.” *Journal of Materials Chemistry*: vol. 12, no. 10, 2002, pp. 2893–2897.

88. C. H. Chen, F. I. Wu, C. F. Shu, C. H. Chien, and Y. T. Tao. “Spirobi-fluorene-based Pyrazoloquinolines: Efficient Blue Electroluminescent Materials.” *Journal of Materials Chemistry*: vol. 14, no. 10, 2004, pp. 1585–1589.

89. F. I. Wu, D. S. Reddy, C. F. Shu, M. S. Liu, and A. K. Y. Jen. “Novel oxadiazole-containing polyfluorene with Efficient Blue Electro-luminescence.” *Chemistry of Materials*: vol. 15, no. 1, Jaunary 2003, pp. 269–274.

90. S. J. Chung, K. Y. Kwon, S. W. Lee, J. I. Jin, C. H. Lee, C. E. Lee, and Y. Park. "Highly Efficient Light-Emitting Diodes Based on an Organic-soluble poly(p-phenylenevinylene) Derivative Carrying the Electron-transporting PIED Moiety." *Advanced Materials*: vol. 10, no. 14, October 1998, pp. 1112–1116.

91. Z. Y. Xie, J. S. Huang, C. N. Li, B. W. Xiao, S. Y. Liu, and D. F. Li. "Multilayer Organic LEDs Based on a New Dye-doped Polymer." *Chinese Journal of Polymer Science*: vol. 17, no. 4, 1999, pp. 343–346.

92. C. P. Chang, W. T. Huang, and M. S. Lin. "Syntheses and Optical Properties of α-and β -cyano-poly(p-phenylene vinylene) Derivatives." *Journal of Polymer Research*: vol. 11, no. 4, December 2004, pp. 257–264.

93. S. Shirai and J. Kido. "Syntheses of Vinyl Polymers Containing Phenylanthracene Pendants and their Application for Organic EL Device." *Chemistry Letters*: vol. 31, no. 3, March 2002, pp. 386–387.

94. K. Kim, Y. R. Hong, S. W. Lee, J. I. Jin, Y. Park, B. H. Sohn, W. H. Kim, and J. K. Park. "Synthesis and Luminescence Properties of Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives Carrying Directly Attached Carbazole Pendants." *Journal of Materials Chemistry*: vol. 11, no. 12, 2001, pp. 3023–3030.

95. J. Sanetra, D. Bogdal, M. Warzala, and A. Boron. "Photo-and Electroluminescent Properties of Polymethacrylates with Carbazolyl and fluorescent Pendant Groups." *Chemistry of Materials*: vol. 14, no. 1, January 2002, pp. 89–95.

96. Q. D. Ling, Y. Song, S. J. Ding, C. X. Zhu, D. S. H. Chan, D. L. Kwong, E. T. Kang, and K. G. Neoh. "Non-volatile Polymer Memory Device based on a Novel Copolymer of N-vinylcarbazole and eu-complexed Vinylbenzoate." *Advanced Materials*: vol. 17, no. 4, February 2005, pp. 455–459.

97. M. A. Diaz-Garcia. "Light-emitting Diodes and Lasers Based on Polymer films Doped with Small Organic Molecules and Rare-earth Complexes." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 41, no. 21, November 2003, pp. 2706–2714.

98. C. L. Lee, R. R. Das, and J. J. Kim. "Polymer-based Blue Electropho-sphorescent light-emitting Diodes Using A Bisorthometalated Ir(III) Complex as the Triplet Emitter." *Chemistry of Materials*: vol. 16, no. 23, November 2004, pp. 4642–4646.

99. M. X. Zhu, Z. L. Wu, C. Y. Jiang, J. Liu, J. R. Li, K. Q. Xing, Y. P. Yang, Q. Gan, Y. Cao, and W. G. Zhu. "Highly Efficient Electrophosphorescence from a Grafted Biscyclometalated Iridium Complex with Triarylamine Unit in Polymer Light-emitting Devices." *Chinese Physical Letters*: vol. 22, no. 7, July 2005, pp. 1793–1796.

100. P. Y. Liu, F. L. Zhao, L. F. Cao, J. R. Lian, X. Zhou, J. G. Song, N. S. Xu, and H. H. Shi. "Energy Transfer in Phosphorescent Dye Doped Polymer Thin films." *Journal of the Korean Physical Society*: vol. 46, June 2005, S66–S69.

101. Y. Hino, H. Kajii, and Y. Ohmori. "Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Mixture System of Small-Molecule and Polymer Host." *Japanese Journal of Applied Physics*: Part 1, 44(4B), April 2005, pp. 2790–2794.

102. I. Tanaka, M. Suzuki, and S. Tokito. "White Light Emission from Polymer Electrophosphorescent Light-emitting Devices Doped with Iridium Complexes." *Japanese Journal of Applied Physics*: Part 1, 42(5A), May 2003, pp. 2737–2740.

103. X. Gong, W. L. Ma, J. C. Ostrowski, G. C. Bazan, D. Moses, and A. J. Heeger. “White Electrophosphorescence from Semiconducting Polymer Blends.” *Advanced Materials*: vol. 16, no. 7, April 2004, pp. 615–619.

104. Y. Kawamura, S. Yanagida, and S. R. Forrest. “Energy Transfer in Polymer Electrophosphorescent Light Emitting Devices with Single and Multiple Doped Luminescent Layers.” *Journal of Applied Physics*: vol. 92, no. 1, July 2002, pp. 87–93.

105. Y. Hino, M. Yamazaki, H. Kajii, and Y. Ohmori. “Fabrication and Characteristics of Increased Efficiency of Layered Polymeric Electro-Luminescent Diodes.” *Japanese Journal of Applied Physics*: Part 1, 43(4B), April 2004, pp. 2315–2319.

106. S. M. Chang, C. H. Fan, C. C. Lai, Y. C. Chao, and S. C. Hu. “Red Electroluminescence from Ruthenium Complexes.” *Surface and Coatings Technology*: vol. 200, no. 10, February 2006, pp. 3289– 3296.

107. J. Yang and K. C. Gordon. “Organic Light-Emitting Devices Using Ruthenium (Ii) (4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline)(3) As Dopant.” *Synthetic Metals*: vol. 152, nos. 1-3, September 2005, pp. 213–216.

108. X. Z. Jiang, A. K. Y. Jen, B. Carlson, and L. R. Dalton. “Red Electrophosphorescence from Osmium Complexes.” *Applied Physics Letters*: vol. 80, no. 5, February 2002, pp. 713–715.

109. J. H. Kim, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, B. Carlson, L. R. Dalton, C. F. Shu, and R. Dodda. “Bright Red-Emitting Electrophosphorescent Device Using Osmium Complex as a Triplet Emitter.” *Applied Physics Letters*: vol. 83, no. 4, July 2003, pp. 776–778.

110. C. F. Shu, R. Dodda, F. I. Wu, M. S. Liu, and A. K. Y. Jen. “Highly Efficient Blue-Light-Emitting Diodes from Polyfluorene Containing Bipolar Pendant Groups.” *Macromolecules*: vol. 36, no. 18, September 2003, pp. 6698–6703.

111. J. Liu, M. X. Zhu, C. Y. Jiang, Y. Liu, Z. L. Wu, J. R. Li, K. Q. Xing, Y. Cao, and W. G. Zhu. “Green-Yellow Electrophosphorescence from di [2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole C-2" N-3] Platinum(II) Doped PVK Devices.” *Chinese Physics Letters*: vol. 22, no. 3, March 2005, pp. 723–726.

112. J. Y. Zhang, S. D. Kan, Y. G. Ma, J. C. Shen, W. H. Chan, and C. M. Che. “Energy Transfer from Singlet to Triplet Excited States in Organic Light-Emitting Device.” *Synthetic Metals:* vol. 121, nos. 1-3, March 2001, pp. 1723–1724.

113. T.-F. Guo, S.-C. Chang, Y. Yang, R. C. Kwong, and M. E. Thompson. “Highly Efficient Electrophosphorescent Polymer Light-Emitting Devices.” *Organic Electronics*: vol. 1, no. 1, December 2000, pp. 15–20.

114. F. C. Chen, Y. Yang, M. E. Thompson, and J. Kido. “High-Performance Polymer Light-Emitting Diodes Doped with a Red Phosphorescent Iridium Complex.” *Applied Physics Letters*: vol. 80, no. 13, April 2002, pp. 2308–2310.

115. C. L. Lee, K. B. Lee, and J. J. Kim. “Polymer Phosphorescent Light-Emitting Devices Doped with Tris(2-phenylpyridine) Iridium as a Triplet Emitter.” *Applied Physics Letters*: vol. 77, no. 15, October 2000, pp. 2280–2282.

116. X. Gong, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, and A. J. Heeger. "High Performance Polymer-Based Electrophosphorescent Light-Emitting Diodes." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 41, no. 21, November 2003, pp. 2691–2705.

117. X. Gong, J. C. Ostrowski, G. C. Bazan, D. Moses, and A. J. Heeger. "Red Electrophosphorescence from Polymer Doped with Iridium Complex." *Applied Physics Letters*: vol. 81, no. 20, November 2002, pp. 3711–3713.

118. W. L. Yu, J. Pei, Y. Cao, and W. Huang. "Hole-injection Enhancement by Copper Phthalocyanine (CuPc) in Blue Polymer Light-Emitting Diodes." *Journal of Applied Physics*: vol. 89, no. 4, February 2001, pp. 2343–2350.

119. S. D. Kan, X. D. Liu, F. Z. Shen, J. Y. Zhang, Y. G. Ma, G. Zhang, Y. Wang, and B. C. Shen. "Improved Efficiency of Single-Layer Polymer Light-Emitting Devices with Poly(vinylcarbazole) Doubly Doped with Phosphorescent and Fluorescent Dyes as the Emitting Layer." *Advanced Functional Materials*: vol. 13, no. 8, August 2003, pp. 603–608.

120. R. G. Sun, Y. Z. Wang, Q. B. Zheng, H. J. Zhang, and A. J. Epstein. "1.54 mu m Infrared Photoluminescence and Electroluminescence from an Erbium Organic Compound." *Journal of Applied Physics:* vol. 87, no. 10, May 2000, pp. 7589–7591.

121. S. Kim, J. Seo, H. K. Jung, J. J. Kim, and S. Y. Park. "White Luminescence from Polymer Thin films Containing Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Dyes." *Advanced Materials:* vol. 17, no. 17, September 2005, pp. 2077–2082.

122. C. I. Chao and S. A. Chen. "White Light Emission from Exciplex in a Bilayer Device with Two Blue Light-Emitting Polymers." *Applied Physics Letters*: vol. 73, no. 4, July 1998, pp. 426– 428.

123. X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan, and A. J. Heeger. "Multilayer Polymer Light-Emitting Diodes: White-light Emission with High Efficiency." *Advanced Materials*: vol. 17, no. 17, September 2005. pp. 2053–2058.

124. J. S. Huang, K. X. Yang, Z. Y. Xie, S. Y. Liu, and H. J. Jiang. "High Brightness White Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices Using Poly(N-vinylcarbazole) as a Hole-Transporter." *Optical and Quantum Electronics*: vol. 33, no. 2, February 2001, pp. 165–172.

125. J. Niziol, A. Danel, E. Gondek, P. Armatys, J. Sanetra, and G. Boiteux. "Pyrazoloquinolines - Alternative Chromophores for Organic LED Fabrication." *Macromolecular Symposia*: vol. 212, April 2004, pp. 473–478.

126. Z. He, A. Danel, and G. H. W. Milburn. "Thin-Layer Photoluminescence and Electroluminescence Observed from Pyrazoloquinoline-Doped Polymer Matrices." *Journal of Luminescence*: vols. 122-123, January–April 2007, pp. 605–609.

127. W. H. Flora, H. K. Hall, and N. R. Armstrong. "Guest Emission Processes in Doped Organic Light-Emitting Diodes: Use of Phthalocyanine and Naphthalocyanine near-IR Dopants." *Journal of Physical Chemistry B*: vol. 107, no. 5, February 2003, pp. 1142–1150.

128. Y.-m. Shi, Z.-b. Deng, D.-h. Xu, Z. Chen, and X.-f. Li. "Quantum Well Organic Light Emitting Diodes with Ultra Thin Rubrene Layer." *Displays*: vol. 28, no. 2, April 2007, pp. 97–100.

129. A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Bellman, J. J. Levinstein, and K. Nassau. “Optically Induced Refractive Index Inhomogeneities in LiNbO3 and LiTaO3.” *Applied Physics Letters*: vol. 9, no. 1, 1966, pp. 72–74.

130. F. Yu and S. Yin, eds., *Photorefractive Optics: Materials, Properties, and Applications*. San Diego, CA: Academic Press, 2000.

131. P. Günter and J. P. Huignard, eds., *Photorefractive Materials and Their Applications, 1, Basic Effects, volume 113 of Springer Series in Optical Sciences*. Berlin: Springer Verlag, 2006.

132. M. Yamamoto, S. R. Marder, and B. Kippelen. Polymer, producing method thereof, and photorefractive composition. US Patent 6 610 809, assigned to Nitto Denko Corporation (Osaka, JP) and Arizona Board of Regents on behalf of the University of Arizona (Tucson, AZ), 26 August 2003.

133. S. P. Ducharme, W. E. Moerner, J. C. Scott, and R. J. Twieg. Photorefractive materials. US Patent 5 064 264, assigned to International Business Machines Corporation (Armonk, NY), 12 November 1991.

134. F. Aslam, D. J. Binks, M. D. Rahn, D. P. West, P. O’Brien, N. Pickett, and S. Daniels. “Photorefractive Performance of a CdSe/ZnS Core/Shell Nanoparticle-Sensitized Polymer.” *Journal of Chemical Physics*: vol. 122, no.18, May 2005, p. 84713.

135. F. Aslam, D. J. Binks, M. D. Rahn, D. P. West, P. O’Brien, and N. Pickett. “Photorefractive Performance of Polymer Composite Sensitized by cdse Nanoparticles Passivated by 1-hexadecylamine.” *Journal of Modern Optics:* vol. 52, no. 7, May 2005, pp. 945– 953.

136. G. B. Jung, T. Mutai, R. Fujimura, S. Ashihara, T. Shimura, K. Araki, and K. Kuroda. “Temperature Dependence of Photorefractive Properties of PVK-Based Composites.” *Japanese Journal of Applied Physics:* Part 1, vol. 43, no. 12, December 2004, pp. 8316–8321.

137. D. Wright, U. Gubler, Y. Roh, W. E. Moerner, M. He, and R. J. Twieg. “High-Performance Photorefractive Polymer Composite with 2-Dicyanomethylen-3-cyano-2,5-Dihydrofuran Chromophore.” *Applied Physics Letters*: vol. 79, no. 26, December 2001, pp. 4274–4276.

138. D. Van Steenwinckel, E. Hendrickx, A. Persoons, K. Van den Broeck, and C. Samyn. “Influence of the Chromophore Ionization Potential on Speed and Magnitude of Photorefractive Effects in Poly(N-vinylcarbazole) Based Polymer Composites.” *Journal of Chemical Physics*: vol. 112, no. 24, June 2000, pp. 11030–11037.

139. Z. J. Chen, F. Wang, C. Yao, Z. W. Huang, Q. H. Gong, Y. W. Chen, and H. Y. Chen. “A fast-Response and Short-Wavelength Nonlinear Optical Chromophore for a Photorefractive Composite.” *Applied Physics Letters*: vol. 73, no. 25, December 1998, pp. 3629– 3631.

140. K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, and N. Peyghambarian. “A Photorefractive Polymer with High Optical Gain and Diffraction Efficiency near 100%.” *Nature*: vol. 371, 1994, pp. 497–500.

141. K. Tamura, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., and N. Peyghambarian. “New Polymeric Material Containing the Tricyanovinylcarbazole Group for Photo-Refractive Applications.” *Applied Physics Letters*: vol. 60, 1992, pp. 1803–1805.

142. T. Kawakami and N. Sonoda. “Photoinduced Refractive Index Change in a Photoconductive Electrooptical Polymer.” *Applied Physics Letters*: vol. 62, 1993, pp. 2167–2169.

143. D. Van Steenwinckel, C. Engels, E. Gubbelmans, E. Hendrickx, C. Samyn, and A. Persoons. “Fully Functionalized Photorefractive Polymethacrylates with Net Gain at 780 nm.” *Macromolecules*: vol. 33, 2000, pp. 4074–4079.

144. Y. W. Chen, Y. K. He, H. Y. Chen, F. Wang, Z. J. Chen, and Q. H. Gong. “Photorefractive Effect in a New Bi-Functional Host Polymer Based Composite.” *Journal of Modern Optics:* vol. 46, no. 6, May 1999, pp. 1003–1010.

145. C. Engels, D. Van Steenwinckel, E. Hendrickx, M. Schaerlaekens, A. Persoons, and C. Samyn. “Efficient Fully Functionalized Photorefractive Polymethacrylates with Infrared Sensitivity and Different Spacer Lengths.” *Journal of Materials Chemistry*: vol. 12, no. 4, 2002, pp. 951–957.

146. Y. W. Chen, Y. K. He, H. Y. Chen, F. Wang, Z. J. Chen, and Q. H. Gong. “Photorefractive Effect in a New Composite Based on Bifunctional Host Polymer.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 77, no. 1, July 2000, pp. 189–194.

147. E. Hattemer, M. Brehmer, R. Zentel, E. Mecher, D. Muller, and K. Meerholz. “Poly(4-diphenyl-aminostyrenes): New Polymers for Electrooptics.” *Polymer Preprints* (ACS): vol. 41, no. 1, 2000, pp. 785–786.

148. 148. O. P. Kwon, S. H. Lee, G. Montemezzani, and P. Gunter. “Layer-Structured Photoconducting Polymers: A New Class of Photorefractive Materials.” *Advanced Functional Materials*: vol. 13, no. 6, June 2003, pp. 434–438.

149. D. Day, M. Gu, and A. Smallridge. “Two-photon Optical Storage in Photorefractive Polymers in the Near-Infrared Spectral Range.” In: *Infrared Holography for Optical Communications, volume 86 of Topics in Applied Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 2002, pp. 75–90.

150. G. B. Jung, K. Honda, T. Mutai, O. Matoba, S. Ashihara, T. Shimura, K. Araki, and K. Kuroda. “Structural Design of Nonlinear Optical Chromophores for High-Performance Photorefractive Polymers.” *Japanese Journal of Applied Physics:* Part 1, 42(5A), May 2003, pp. 2699–2704.

151. C. Fuentes-Hernandez, J. Thomas, R. Termine, G. Meredith, N. Peyghambarian, B. Kippelen, S. Barlow, G. Walker, S. R. Marder, M. Yamamoto, and K. Cammack, K Matsumoto. “Video-rate Compatible Photorefractive Polymers with Stable Dynamic Properties under Continuous Operation.” *Applied Physics Letters*: vol. 85, no. 11, September 2004, pp. 1877–1879.

152. E. H. Mecher, C. Brauchle, H. H. Horhold, J. C. Hummelen, and K. Meerholz. “Comparison of New Photorefractive Composites Based on a Poly(phenylene vinylene) Derivative with Traditional Poly(N-vinylcarbazole) Composites.” *Physical Chemistry Chemical Physics*: vol. 1, no. 8, April 1999, pp. 1749–1756.

153. D. Wright, U. Gubler, W. E. Moerner, M. S. DeClue, and J. S. Siegel. “Photorefractive Properties of Poly(siloxane)-Triarylamine-Based Composites for High-Speed Applications.” *Journal of Polymer Science Part B:* 107(20), May 2003, pp. 4732–4737.

154. F. Wang, Z. J. Chen, B. Zhang, Q. H. Gong, K. W. Wu, X. S. Wang, B. W. Zhang, and F. Q. Tang. “Nanometer-Au-Particle-Enhanced Photorefractivity in a Polymer Composite.” *Applied Physics Letters*: vol. 75, no. 21, November 1999, pp. 3243–3245.

155. O. L. Antipov, I. V. Yurasova, and G. A. Domrachev. “Optical Nonlinearity of Fullerene-Doped Polymer Nanocomposites.” *Quantum Electronics*: vol. 32, no. 9, September 2002, pp. 776–780.

156. J. Ortiz, F. Fernandez-Lazaro, A. Sastre-Santos, J. A. Quintana, J. M. Villalvilla, P. Boj, M. A. A. Diaz-Garcia, J. A. Rivera, S. E. Stepleton, C. T. Cox, and L. Echegoyen. “Synthesis and Electrochemical and Photorefractive Properties of New Trinitrofluorenone-C-60 Photo-Sensitizers.” *Chemistry of Materials*: vol. 16, no. 24, November 2004, pp. 5021–5026.

157. J. D. Luo, J. G. Qin, H. Kang, and C. Ye. “A Postfunctionalization Strategy to Develop PVK-Based Nonlinear Optical Polymers with a High Density of Chromophores and Improved Processibility.” *Chemistry of Materials*: vol. 13, no. 3, March 2001, pp. 927–931.

158. N. Nagayama and M. Yokoyama. “Optical Correlation System by Use of Photorefractive Polymer.” *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*: Sect. A, 327, 1999, pp. 19–22.

159. S. Tanaka, S. Kurihara, N. Nagayama, and M. Yokoyama. “Improvement in Thermal Stability and Temperature Dependence of Diffractivity in low-t-g Photorefractive Polymers Dispersed with Plasticizers.” *Japanese Journal of Applied Physics:* Part 1, 43(9A), September 2004, pp. 6097–6100.

160. E. J. Smiley, D. J. McGee, C. Salter, and C. R. Carlen. “Diffraction Efficiency and Phase Stability of Poly(N-vinylcarbazole)-Based Photorefractive Polymer Composites as a Function of azo-dye Concentration.” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 8, October 2000, pp. 4910–4912.

161. S. P. Ducharme, W. E. Moerner, J. C. Scott, and R. J. Twieg. Photorefractive materials. US Patent 5 460 907, assigned to International Business Machines Corporation (Armonk, NY), 24 October 1995.

162. P. Dean, M. R. Dickinson, and D. P. West. “Full-field Coherence-Gated Holographic Imaging through Scattering Media Using a Photorefractive Polymer Composite Device.” *Applied Physics Letters*: vol. 85, no. 3, July 2004, pp. 363–365.

163. E. Hendrickx, Y. D. Zhang, K. B. Ferrio, J. A. Herlocker, J. Anderson, N. R. Armstrong, E. A. Mash, A. P. Persoons, N. Peyghambarian, and B. Kippelen. “Photoconductive Properties of PVK-Based Photorefractive Polymer Composites Doped with fluorinated Styrene Chromophores.” *Journal of Materials Chemistry*: vol. 9, no. 9, September 1999, pp. 2251–2258.

164. P. A. Blanche, B. Kippelen, A. Schulzgen, C. Fuentes-Hernandez, G. Ramos-Ortiz, J. F. Wang, E. Hendrickx, N. Peyghambarian, and S. R. Marder. “Photorefractive Polymers Sensitized by Two-Photon Absorption.” *Optics Letters*: vol. 27, no. 1, January 2002, pp. 19–21.

165. R. Sivaraman, S. J. Clarson, B. K. Lee, A. J. Steckl, and B. A. Reinhardt. “Photoluminescence Studies and Read/Write Process of a Strong Two-Photon Absorbing Chromophore.” *Applied Physics Letters*: vol. 77, no. 3, July 2000, pp. 328–330.

166. D. Day and M. Gu. “Use of Two-Photon Excitation for Erasable-Rewritable Three-Dimensional Bit Optical Data Storage in a Photo-Refractive Polymer.” *Optics Letters*: vol. 24, no. 14, July 1999, pp. 948–950.

167. K. D. Harris, R. Ayachitula, S. J. Strutz, L. M. Hayden, and R. J. Twieg. “Dual-use chromophores for photorefractive and irreversible photochromic applications.” *Applied Optics*: vol. 40, no. 17, June 2001, pp. 895–2901.

168. R. Bittner, C. Brauchle, and K. Meerholz. “Influence of the Glass-Transition Temperature and the Chromophore Content on the Grating Buildup Dynamics of Poly(N-vinylcarbazole)-Based Photorefractive Polymers.” *Applied Optics*: vol. 37, no. 14, May 1998, pp. 2843–2851.

169. F. Wang, B. Zhang, Q. H. Gong, P. Wang, Z. M. Feng, and C. Ye. “Reversible and Irreversible Index Gratings in a NPP-doped low-t-g Polymer Composite.” *Journal of Modern Optics*: vol. 48, no. 1, January 2001, pp. 47–53.

170. J.-M. Nunzi. “Organic Photovoltaic Materials and Devices.” *Comptes Rendus Physique*: vol. 3, no. 4, 2002, pp. 523–542.

171. G. Yu, G. Srdanov, J. Wang, H. Wang, Y. Cao, and A. J. Heeger. “Large Area, Full-Color, Digital Image Sensors Made with Semiconducting Polymers.” *Synthetic Metals*: vols. 111-112, 2000, pp. 133–137.

172. A. Goetzberger, C. Hebling, and H.-W. Schock. “Photovoltaic Materials, History, Status and Outlook.” *Materials Science and Engineering Reports*: vol. 40, no. 1, January 2003, pp. 1–46.

173. F.-C. Chen, Q. Xu, and Y. Yang. “Enhanced Efficiency of Plastic Photo-voltaic Devices by Blending with Ionic Solid Electrolytes.” *Applied Physics Letters:* vol. 84, 2004, pp. 3181–3183.

174. K. M. Coakley and M. D. McGehee. “Conjugated Polymer Photovoltaic Cells.” *Chemistry of Materials*: vol. 16, 2004, pp. 4533–4542.

175. F. C. Krebs, J. E. Carle, N. Cruys-Bagger, M. Andersen, M. R. Lilliedal, M. A. Hammond, and S. Hvidt. “Lifetimes of Organic Photovoltaics: Photochemistry, Atmosphere Effects and Barrier Layers in ITO MEHPPV: PCBM-Aluminium Devices.” *Solar Energy Materials and Solar Cells*: vol. 86, 2005, pp. 499–516.

176. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. “Polymer Photo-Voltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions.” *Science*: vol. 270, December 1995, pp. 1789–1791.

177. J. Rostalski and D. Meissner. “Monochromatic Versus Solar Efficiencies of Organic Solar Cells.” *Solar Energy Materials and Solar Cells*: vol. 61, no. 1, February 2000, pp. 87–95.

178. H. R. Kerp and E. E. van Faassen. “Effects of Oxygen on Exciton Transport in Zinc Phthalocyanine Layers.” *Chemical Physics Letters*: vol. 332, nos. 1-2, December 2000, pp. 5–12.

179. D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, B. Maennig, J. Drechsel, A. Werner, and K. Leo. “Highly Efficient p-i-n Type Organic Photovoltaic Devices.” *Thin Solid Films*: vols. 451-452, March 2004, pp. 29–32.

180. M. A. Loi, P. Denk, H. Hoppe, H. Neugebauer, C. Winder, D. Meissner, C. Brabec, N. S. Sariciftci, A. Gouloumis, and a. Vazquez et. “Long-Lived Photoinduced Charge Separation for Solar Cell Applications in Phthalocyanine-Fulleropyrrolidine Dyad Thin films.” *Journal of Materials Chemistry*: vol. 13, no. 4, April 2003, pp. 700–704.

181. R. Yang, R. Tian, J. Yan, Y. Zhang, J. Yang, Q. Hou, W. Yang, C. Zhang, and Y. Cao. “Deep-red Electroluminescent Polymers: Synthesis and characterization of New Low-Band-Gap Conjugated Copolymers for Light-Emitting Diodes and Photovoltaic Devices.” *Macromolecules*: vol. 38, 2005, pp. 244–253.

182. H. Neugebauer, M. A. Loi, C. Winder, N. S. Sariciftci, G. Cerullo, A. Gouloumis, P. Vazquez, and T. Torres. “Photophysics and Photo-Voltaic Device Properties of Phthalocyanine-Fullerene Dyad: Conjugated Polymer Mixtures.” *Solar Energy Materials and Solar Cells*: vol. 83, nos. 2-3, June 2004, pp. 201–209.

183. R.-Y. Tian, R.-Q. Yang, Q.-M. Zhou, J.-B. Peng, and Y. Cao. “Performances of Photovoltaic Cells Based on Se-containing Low-Bandgap Polymer.” *Huanan Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* (Journal of South China University of Technology): vol. 33, no. 18, 2005, pp. 6-9.

184. R.-Y. Tian, R.-Q. Yang, J.-B. Peng, and Y. Cao. “Efficient Photovoltaic Cells from Low Band-Gap fluorene-Based Copolymer.” *Chinese Physics*: vol. 14, 2005, pp. 1032–1035.

185. Q. Zhou, Q. Hou, L. Zheng, X. Deng, G. Yu, and Y. Cao. “Fluorene Based Low Band-Gap Copolymers for High Performance Photovoltaic Devices.” *Applied Physics Letters:* vol. 84, 2004, pp.1653–1655.

186. C. Yang, H. Li, Q. Sun, J. Qiao, Y. Li, Y. Li, and D. Zhu. “Photovoltaic Cells Based on the Blend of MEH-PPV and Polymers with Substituents Containing C60 moieties.” *Solar Energy Materials and Solar Cells*: vol. 85, 2004, pp. 241–249.

187. J. Qiao, C. Yang, Q. He, F. Bai, and Y. Li. “Hyperbranched Conjugated Polymers for Photovoltaic Applications.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 92, 2004, pp. 1459–1466.

188. F. Zhang, M. Jonforsen, D. M. Johansson, M. R. Andersson, and O. Inganas. “Photodiodes and Solar Cells Based on the n-type Polymer Poly(pyridopyrazine Vinylene) as Electron Acceptor.” *Synthetic Metals:* vol. 138, 2003, pp. 555–560.

189. T. W. Lee, O. O. Park, D. H. Choi, H. N. Cho, and Y. C. Kim. “Low-Threshold Blue Amplified Spontaneous Emission in a Statistical Copolymer and its Blend.” *Applied Physics Letters:* vol 81, no. 3, July 2002, pp. 424–426.

190. M. A. Diaz-Garcia, S. F. De Avila, and M. G. Kuzyk. “Dye-doped Polymers for Blue Organic Diode Lasers.” *Applied Physics Letters:* vol. 80, no. 24, June 2002, pp. 4486–4488.

191. H. Ukuda and M. Ohgane. Optical element and method of manufacturing the same. EP Patent 1 342 557, assigned to Canon KK (Jp), 10 September 2003.

192. G. F. Zamora, C. M. C. Gonzalez, and M. A. D. Franco. Process for obtaining an antistatic polymer based on poly(N-vinylcarbazole). ES Patent 2 092 427, assigned to Univ Pais Vasco; Diputacion Foral De Guipuzcoa, 16 November 1996.

193. H. Nakao, H. Hayashi, T. Yoshino, S. Sugiyama, K. Otobe, and T. Ohtani. "Development of Novel Polymer-Coated Substrates for Straightening and Fixing DNA." *Nano Letters*: vol. 2, no. 5, May 2002, pp. 475–479.

194. The physical and theoretical chemistry laboratory. Chemical and other safety information. Safety web pages, Oxford University, Oxford, 2006. [electronic] <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS>.

2

بوليميرات (پارا كزيليلين)

يُرجَعُ اكتشاف بوليميرات (پارا−كزيليلين) (PPX) إلى م. شڤارك (M. Szwarc) حوالى عام 1947[1]. لقد وجد أنّ التحلّل الحراري لمادّة p-كزيلين يُنتِج جذر p-كزيليل. يتفكّك هذا الجذر على نحو متفاوت إلى جذر ثنائي أكثر استقراراً هو p-كينو ثنائي الميثان. الجذر الثنائي مستقرٌّ إلى حدٍّ ما في الطور الغازي، ولكنّه ليس كذلك في الطور السائل. يتكوّن بوليمير غير قابل للانحلال ذو نقطة تليُّن (Softening point) عند 175 درجة مئوية. لقد كان شڤارك مهتمّاً بقوة الرابطة في الهيدروجينات العطريّة[2]، ولكنه مع ذلك كتب مقالة استعرض فيها الموضوع[3]، ولكن من المحتمل أنّ شهرته تعود أكثر إلى البوليميرات الحيّة.

ثُمّ جرى تحسين إجرائيّة التوضيع، وسُوِّقتْ من قِبَل وليام غورام (William Gorham) لدى شركة يونيون كاربايد (Union Carbide) [5,4]. استعمل غورام مركّبات السيكلوفان لزيادة العائد البوليميري. وفي عام 1968 انتقل الترخيص إلى شركة پاراتِك للطلاء (Para Tech Coating, Inc.)، التي طوّرت الإجرائيّة إلى حدّ أبعد. وفي الوقت نفسه نجد أنّ الپاريلين (Parylene) هي علامة تجاريّة تستعملها عدّة شركات، وتاريخ الپاريلين مُبيّن في شبكة الإنترنت[6].

أساساً، يمكن النظر إلى PPX بصفته حالة خاصّة من پولي(p-فينيلين ألكيلين). ولكن لم يجرِ كثيراً تحرّي بوليميرات بمُباعدات ألكيليّة أخرى، وجرى وصفها بصفة "الصفّ المنسي من البوليميرات"[7]. نؤكّد أنّ PPX يحتوي على زمرة الفينيلين Φ وزمرة الإيثيلين في السلسلة الرئيسية، أي $-\Phi-CH_2-CH_2-$، وهذا مُماثل لـ $-CH_2-\Phi-CH_2-$. تتعامل بعض أوراق البحث مع زمرة الفينيلين وزمرة الميثيلين كوحدات متكررة في السلسلة الرئيسة، أي $-\Phi-CH_2-$، وهذا رمزٌ ناقصٌ. يُشار إلى هذا البوليمير الأخير بالقول پولي(p-فينيلين ميثيلين). وفي حالات نادرة يختصر اسم بوليميرات PPX بالقول پولي (p-فينيلين إيثيلين) (PPE)، ولكن من السائد استعمال الاختصار PPE دلالة على پولي (فينفيلين إيثر).

الجدول (2−1): المونوميرات في حالة بوليمير PPX

المونومير	المرجع
p-كزيلين	1
[2.2]پارا سيكلوفان	9,8
4-ڤينيل بيفينيل	10
4- إيثيل [2.2]پارا سيكلوفان(Parylene E)	11
أمينو [2.2]پارا سيكلوفان	13,12
ثنائي سيانو [2.2]پارا سيكلوفان	14
4-كربوكسيل [2.2]پارا سيكلوفان	15
α،α،'α'α-رباعي فلورو -p-كزيليلين	16
ثنائي كلورو -[2.2]پارا سيكلوفان	17
3-(5-فِنيل بنتيل)-4-ميثيل كلور البنزيل	18
ثنائي كلورو رباعي فلورو [2.2]پارا سيكلوفان	19
1،4-بيس(تري فلورو ميثيل) بنزين (Parylene F)	20
1،1،2،2،9،9،10،10-ثُماني فلورو [2.2]پارا سيكلوفان	21
1،4-بيس(فينوكسي ميثيل) بنزين	22
1،4-بيس[(فينيل ميثوكسي) ميثيل] بنزين	22
p-كزيليلين ثنائي الأسيتات	23
p-كزيليلين ثنائي البروبيونات	23

1.2. المونوميرات

يلخّص الجدول (2-1) والشكل (2-1) المونوميرات في PPX. وتنتمي طلائع المونوميرات الشائعة إلى صفّ مركّبات السيكلوفان. ولقد جرى مؤخراً استعراض كيمياء مركّبات السيكلوفان [24] .

يمكن تحضير [2.2] پارا سيكلوفان بطريقة حذف هوفمان (Hofmann) لـــ هيدروكسيد p-ميثيل بنزيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بوجود 2-إيميدازوليدينون بصفته مُذيباً مُشاركاً، وإيثرات تاجيّة، مثل ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) ومركّبات أخرى بصفتها مُعززات التفاعل [9,8] . ولقد جرى ذكر عائد بوليميري أكبر من 70 في المئة.

p-كزيلين

α،α،'α'α-رباعي فلورو -p-كزيليلين

[2.2]پارا سيكلوفان

ثُماني فلورو [2.2]پارا سيكلوفان

3-(5-فِنيل بنتيل)-4-ميثيل كلور البنزيل

1،4-بيس(فينوكسي ميثيل)بنزين

الشكل (2-1): مونوميرات مستعملة في PPX

إن اصطناع α،α،'α'α-رباعي فلورو -p-كزيليلين (TFPX) مُكلِفٌ نسبياً، ويستغرق زمناً طويلاً، وهو غير ملائم كمُنتَجٍ تجاري[16]. يمكن الحصول على TFPX بتحضيره بمزج مثيله الكلوري مع فلوريد البوتاسيوم، وتركه يتفاعل مدّة 12 ساعة عند درجة حرارة 260 إلى 280 درجة مئويّة. وهذا ما يزيد خطر حدوث جَلْتَنَة. تخف وطأة هذه المشكلة عند إجراء هذا التفاعل في مذيب مثل السلفولان (Sulfolane). ويضاف ملحُ فوسفونيوم رباعي بصفته محفّزاً لانتقال الطور. يجري تطبيق درجة حرارة أخفض حوالى $160^\circ C$، ولكن زمن التفاعل يزيد إلى 48 ساعة.

يُحضّر ثُماني فلورو [2.2] پارا سيكوفان بالتقطير المرتد لمحلول رباعي هيدروفوران وسداسي ميثيل فوسفورأميد أو DMSO من 1،4-بيس(برومو ثنائي فلورو ميثيل)بنزين. ويُستعمل ثلاثي ميثيل سيليل ثلاثي بوتيل قصدير بصفته عامل إرجاع. يُعطي فلوريد السيزيوم بصفته مُحفّزاً عائداً أكبر (40 في المئة) وذلك مقارنةً بفلوريد البوتاسيوم. ولتسهيل تكوّن الحلقات ينبغي إجراء التفاعل في أنظمة عالية التمديد.

وبدلاً من ذلك يمكن تحضير ثُماني فلورو [2.2]پارا سيكوفان، واثني عشري فلورو [2.2] پارا سيكوفان بمُعالجة 1،4-بيس(هالو ثنائي فلورو ميثيل) بنزين بمادة $PbBr_2/Al$ في N،N-ثنائي ميثيل فورمْ أميد بدرجة حرارة الغرفة من خلال تفاعل قَرْن حلقات [26].

يمكن الوصول إلى أمينو [2.2] پارا سيكلوفان وإلى ثنائي أمينو [2.2]پارا سيكلوفان وذلك بتفاعل نترتة مع حمض ثلاثي فلوروميثان سلفونيك/حمض الآزوت يليه إرجاع لزمرة النترو باستراتيجيّة تتضمّن ثلاثي حديد اثني عشري الكاربونيل. إنّ $Fe_3(CO)_{12}$ مُرجِع قوي حتّى في شروط تفاعل معتدلة [12]. وتستعمل الإيثرات التاجيّة بصفتها محفّزات لانتقال الطور. يبيّن الشكل (2-2) مخطّط هذا التفاعل.

الشكل (2−2): اصطناع أمينو [2.2]پارا سيكلوفان [12]

يجري استعمال المونوميرات الحاملة للوظائف بصفتها زمر إرساء(Anchor groups) لتعديل السطوح في التطبيقات الطبيّة. وإلى جانب مركّبات السيكلوفان، نجد أيضاً إيثرات الكزيلين مناسبة لتشكيل PPX بطريقة توضيع الأبخرة كيميائيّاً (CVD). الإيثرات المناسبة هي 1،4-بيس(فينوكسي ميثيل) بنزيــن و 1،4-بيس[(فينيل ميثوكسي)ميثيل] بنزين [22]. وتَوفُّر هذه الإيثرات أيسر من مركّبات السيكلوفان.

2.2. البلمرة والتصنيع

لقد جرى اصطناع تشكيلة واسعة من بوليميرات PPX، ولكن لا يباع إلاّ مواد قليلة منها تجاريّاً.

1.2.2. توضيع الأبخرة كيميائياً

إنّ إحدى أولى طرائق تحضير طلاءات p-كزيليلين البوليميريّة، تتمثّل في التحلّل الحراري لـــ p-كزيلين في درجات حرارة عالية عند 800–1000 درجة مئويّة وتحت ضغوط أدنى من الضغط الجوّي، يلي ذلك تبريد للأبخرة المتحلّلة حرارياً إلى درجة حرارة البلمرة بتكثيفها على سطح بارد [27, 2]. أثناء عمليّة التحلّل الحراري تتكوّن جذور فعّالة تتبلمر عندما يجري تبريدها مجدّداً.

في الحقيقة، تتبع طرائــقُ التحضيــر الأولى لـــ PPX الموصوفة في أدبيات براءة الاختراع طريقةَ شڤارك. ولقد كُشف النقاب عن إجرائيّة تحضير PPX يجري فيها تحليل حراري لأبخرة p-كزيلين بوجود غاز الكلور [28].

تستعمل إجرائيّة غورام مركّبات [2.2]پارا سيكلوفان بصفتها مواد سابقة أو طليعية لعمليّة التوضيع[5]. يجري تبخير هذه المركّبات في درجة حرارة 150 درجة مئويّة تحت الخلاء، وفي المرحلة اللاحقة تُنقل الأبخرة إلى غرفة تحليل حراري في درجة حرارة 700 درجة مئويّة. وهنا يتكوّن الجذر الاثناني المونوميري، ثُمّ يصل البخار الفعّال إلى غرفة التوضيع بدرجة حرارة الجو المحيط، حيث يتكاثف البخار ويتبلمر على السطوح الباردة. ولقد جرى استعراض تقنية توضّع الأبخرة كيميائياً للبوليميرات من قِبل عددٍ من الكتّاب [30, 29].

يبيّن الشكل (2-3) آليّة البلمرة الأساسيّة. ولقد جرى وصف جهاز للتوضيع المستمرّ للأبخرة بهدف طلاء الأشياء [31].

1.1.2.2. مواد الپاريلين الحاوية على الفلور

إنّ الطريقة التقليديّة لتصنيع پولي (رباعي فلورو-p-كزيليلين) (الپاريلين F) طريقة صعبة، وتشمل العديد من الخطوات، وأغلى ثمناً من تلك الموافقة لتصنيع الپاريلين N. عادة تشمل هذه الطريقة تكوين ديمير 1،1،2،2،9،9،10،10–ثُماني فلورو [2.2] پارا سيكلوفان.

الشكل (2–3): الآليّة الأساسيّة للبلمرة بتوضيع الأبخرة كيميائياً [32]

يجري بعد ذلك تحطيم الديميرات في درجة حرارة 720 – 730 درجة مئوية للحصول على مونومير TFPX.

يمكن استعمال 1،4-بيس (ثلاثي فلورو ميثيل)بنزين مع آثار من α،'α-ثنائي برومو -α،α،'α،'α-رباعي فلورو -p-كزيلين بصفته بادئاً هالوجينيّاً لإنتاج الباريلين F [33, 20].

من الجدير بالذكر أنّ 1،4-بيس(ثلاثي فلورو ميثيل) بنزين متوفّر تجاريّاً. يجري اصطناعه من تِرِفتالْ ألدهيد، في تفاعل من مرحلتين. في المرحلة الأولى يجرى تفاعل تِرِفتالْ ألدهيد مع رباعي فلوريد الكبريت عند درجة حرارة $150^{\circ}C$ وتحت الضغط للحصول على رباعي فلورو -p-كزيلين. وفي المرحلة الثانية، تجري معالجة المركّب بالبروم بتفاعل تحلّل ضوئي بوجود N-برومو سَكسين إيميد.

يمكن إنتاج أغشيّة من هذه المركّبات الطليعيّة بنظام تفاعلات تقليدي. وقد وُجِدَ أنّ درجة حرارة السطح الأمثليّة للتوضيع هي حوالى 15 درجة مئويّة تحت الصفر.

2.1.2.2. البوليميرات المُشتركة

تمكن صياغة خواص مركّبات الباريلين بتكوين بوليميرات مشتركة. يتكوّن الاصطناع من عمليّة تبخير لمادّتين طليعيّتين في آن معاً مع توضيع لاحق للأبخرة [10]. تشمل المونوميرات المشتركة المناسبة كلاً من p-كزيليلين، وكلورو -p-كزيليلين، وبرفلورو-أوكتيل ميتاكريلات، و 4-ڤينيل بيفنيل، وبوجه عام [2.2] پارا سيكلوفان المُوظّف بزمر هيدروكسي، أو ميثوكسي، أو أمينو، أوتريفلات أو ثلاثي فلورو أسيتيل [34].

فمثلاً تتيح عمليّة البلمرة المشتركة توليف ثابت العزل الكهربائي للمُنتج. وفي التجهيزات المُصدِرة للضوء، يمكن استعمال هذه البوليميرات المشتركة لتوليف طول موجة الضوء الصادر [35].

2.2.2. البلمرة في المحاليل

إنّ اصطناع معظم أنماط PPX بالكيمياء المبلولة يؤدّي إلى موادّ عسيرة يصعب التعامل معها، لأنّ هذه المواد غير قابلة للانحلال.

ولكن، يمكن تعديل المونومير بسلسلة جانبيّة مناسبة، للحصول على أنماط طيّعة من PPX في حالة سائلة.

إن الاستبـدال بزمر ألكيل فنيل على الحلقة العطريّة للسلسلـة الرئيسيّة، مفيـد في الحصول على أنماط PPX قابلة للانحلال [37,36]. ثُمّ تمكن متابعة اصطناع البوليمير باستعمال هذه المونوميرات في محلول THF، أوالديوكسان، أو البنزين. يتكوّن البوليمير بتفاعل إزالة كلور الهيدروجين باستعمال أوكسيد ترت–بوتيل. يبيّن الشكل (2-4) هذا الاصطناع. يُطلق اسم طريق غيلش (Gilch) على تفاعل إزالة هالوجين الهيدروجين هذا.

الشكل (2–4): تفاعل إزالة كلور الهيدروجين من كلور الكزيليل

إنّ PPX الذي جرى فيه استبدال الألكيل–آريل قابلٌ للانحلال بدرجة الحرارة المحيطة، وله درجة انصهار منخفضة نسبيّاً. يبيّن الجدول (2-2) درجات حرارة الانتقال الزجاجي لبعض بوليميرات PPX المُستبدَل فيها الألكيل فِنيل.

لقد جرى بنجاح تحضير PPX مُستبدلٌ فيه نوربورنينيل. إنّ زمرة نوربورنينيل مُناسبة لتوظيف البوليمير بوظائف أخرى إضافيّة. تبقى أنماط PPX ذات زمر CF_3 المتدليّة قابلة للانحلال، ولكنّها تقترب في استقرارها الحراري من PPX النقي. مقارنةً

بالبوليميرات المحضّرة بتوضيع الأبخرة كيميائياً تُبدي البوليميرات المحضّرة في المحاليل تشتّتيّة بوليميرية (Polydispersity) أخفض [36].

الجدول (2-2): درجات حرارة الانصهار والانتقال الزجاجي في بوليميرات PPX المُستبدَلة [36,18]

المستبدِل	T_m /[˚C]	T_g /[˚C]
–		420
فنيل	106	
بنزيل	51	
إيثيل فنيل	32	137
بروبيل فنيل	5	
بوتيل فنيل	–3	86
بنتيل فنيل	–8	
ترت–بوتيل	177	
نوربورنينيل	136	
ثلاثي فلوروميثيل	89	

3.2. الخواص

بربط ذرّة كلور واحدة إلى حلقة كزيليلين (الپاريلين C) يمكن خفض النفوذيّة للرطوبة وغيرها من الغازات خفضاً جوهرياً. وتتمتّع البوليميرات من ثنائي كلورو-p-كزيليلين بخواص كهربائيّة وحراريّة أفضل من خواص بوليمرات PPX العاديّة. كمّا إن إدخال ذرات الفلور يحسّن المقاومة الحراريّة.

1.3.2. الخواص الميكانيكيّة

يلخّص الجدول (2-3) بعض هذه الخواص. يُظهِر الپاريلين E مع زمر p-كزيليلين، 69 في المئة منها ثنائي الإيثيل و25 في المئة وحيد الإيثيل، خواص غير معهودة ضمن مجموعة الپاريلين. فهو بصرياً متماثل الجهات تقريباً. ولذلك فإنّ هذا النوع من الپاريلين مرشّح لأداء دور أدلّة موجات بصريّة [39]. وهو يتمتّع بدرجة تبلور منخفضة بعد المعالجة الحراريّة عند 150 درجة مئويّة. كما إنّه قابل للانحلال في كلور الميثيلين، والكلوروفورم، والتولوين.

الپاريلين N مستقر في درجات حرارة تصل إلى 130 درجة مئويّة.

تتمتّع مركّبات الپاريلين بثوابت عزل كهربائية تقع بين 2.35 و3.15. وتنخفض قيمة ثوابت العزل مع ازدياد كميّة ذرات الفلور في البوليمير. لذلك يُعدّ ثُماني فلورو [2.2] پارا سيكلوفان مونوميراً قيّماً من هذه الناحية [16].

الجدول (2-3): خواص الپاريلين N [38]

الخاصّة	القيمة	الواحدة	المعيار
الكثافة	1.11	$g\ cm^{-3}$	ASTM D1505
امتصاص الماء في 24 ساعة	0.1	%	ASTM D570
معامل الاحتكاك	0.25		ASTM D1894
مَيْل القاطع MD	2410	MPa	ASTM D882
مقاومة الشد عند الخضوع MD	42.1	MPa	ASTM D882
مقاومة الشد عند الكسر Brk MD	58.6	MPa	ASTM D882
الاستطالة عند الخضوع MD	2.5	%	ASTM D882
الاستطالة عند الكسر MD	140	%	ASTM D882
قساوة روكْوِل Rockwell (R-Scale)	85		ASTM D785
نقطة الانصهار	420	$^{\circ}C$	
الحرارة النوعيّة عند 20 درجة مئويّة	837	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	ASTM C351
الموصليّة الحراريّة	0.13	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	ASTM C177
المقاومة النوعية السطحيّة	1.0×10^{13}	Ω	ASTM D257
المقاومة النوعية الحجميّة	1.4×10^{17}	$\Omega\ cm$	ASTM D257
قوّة العازلية	276	$kV\ mm^{-1}$	ASTM D149

يتمتّع (پاريلين N) PPX بثابت عزل كهربائي منخفضٍ مستقلٍّ عن التواتر، وله عامل ضياع منخفض أيضاً مما يجعله مثالياً في تطبيقات التواترات العالية.

إنّ طلاءات الپاريلين خاملة وشفّافة، ولكنّ مركّبات الپاريلين سيِّئة الاستقرار ضوئياً، وهذا ما يطرح إشكاليّة التطبيقات في الهواء الطلق. تؤدي الأشعّة فوق البنفسجيّة بوجود الهواء إلى أكسدة الپاريلين [40]. عند جرعات ضئيلة يبدأ التحلّل بتكوّن الألدهيد، وعند جرعات أعلى تتكوّن زمر حموض كربوكسيليّة إضافيّة. ولقد وُضع نموذج حركي لشرح إجمالي تفاعل التحلّل الضوئي [41].

4.2. تطبيقات

لقد جرى تلخيص خواص وتطبيقات مركّبات الپاريلين [42]. يمكن تصنيف مجالات التطبيقات الرئيسة كما يلي :

1. التطبيقات الالكترونيّة،
2. والتطبيقات الطبيّة.

وفي كلا المجالين تؤدّي هذه البوليمرات مهمّات طلاء وحماية.

1.4.2. الطلاءات

يُستعمل الپاريلين بصفته طلاء حماية في مجال الإلكترونيات، والطيران، والتطبيقات الطبيّة. يجري تكوين الپاريلين على السطوح من الطور الغازي، وذلك بعكس مُعظم تقنيات الطلاء الأخرى التي تعتمد مواد طليعيّة سائلة. الغشاء الناتج رقيق ومتماثل الشكل، ولا يحتوي على ثقوب عند الثخانة الكافية، كما إنّه مُقاوم كيميائيّاً. تجمع هذه الطلاءات عدّة خواص في آن واحد، مثل العزل الكهربائي، والعزل الكيميائي، والحماية الميكانيكيّة، وقابليّة انزلاق مُحسّنة. كما إنّ ضعف التصاقيّة السطح تجعلانه يرفض الغبار والأتربة.

ولكنّ ضعف التصاقيّة السطح لا يتيح أيضاً إجراء مرحلة طلاء إضافية. يمكن في هذه الحالة تعديل سطح طلاء الپاريلين باستعمال طلاء بلازما خاص. بهذا الأسلوب، توضع طبقة بينيّة توفّر التصاقاً جيّداً مع مادّة الركيزة وكذلك مع طلاء الأساس اللاحق. بعد هذه الإجرائيّة، يعود بالإمكان طلاء بوليمير الپاريلين الكاره للماء بطلاءات الأساس، سواء منها تلك المحمولة بالمذيبات أو بالماء [43].

يمكن اكتشاف الثقوب النقطية النفوذة للشوارد باستعمال قياسات ڤولطائية حلقية. تُبدي الأغشيّة الموضّعة على سطوح حديديّة بطريقة غورام نفوذيّة محسوسة للشوارد عند سماكة غشاءٍ أقلّ من 500 nm. ولكن لا تكون هذه الأغشية نفوذة على الإطلاق في أغشية سماكتها 700 nm أو أكثر. تتعلّق النزعة نحو تكوّن الثقوب بدرجة خشونة السطح [44].

1.1.4.2. طلاءات لمساحيق اللِّحام

تُظهِر مساحيق اللِّحام المطليّة بطبقة رقيقة من الپاريلين مُقاومة عالية للتأكسد، وللتفاعل مع الصهارة المحتواة في معجون اللِّحام، وذلك بدون تدخّل ملموس في خصائص انحسار اللحام. تُستعمل المساحيق بصفتها أو كمعاجين لحام. إنّ نوع الپاريلين المفضّل هو الپاريلين E المصنوع من 4-إيثيل[2.2] پارا سيكلوفان لأنّه ينصهر تحت نقطة انصهار اللحام، أي عند $180^{o}C$ [45]. نجد في الجدول (2-4) تركيبات معاجين لحام نموذجيّة.

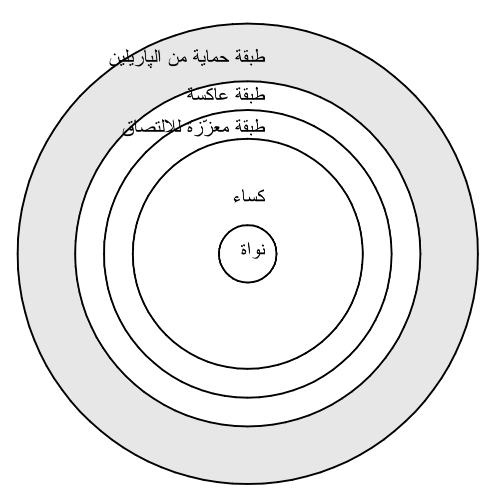
الجدول (2-4) : تركيبات معاجين اللحام [45]

المُركّبة	% من الوزن
المعجون 1	
مسحوق لحام مطلي	90.0
راتنج ديميري	3.5
حمض لوريك	1.0
ثلاثي إيثانول أمين	0.5
2-ميثيل-1-بوتانول	4.5
زيت كاستور المهدرج	0.5
المعجون 2	
مسحوق لحام مطلي	90.0
بولي إثيلين غليكول	4.0
2-ميثيل-1-بوتانول	4.8
حمض بيتين كلور الماء	0.5
إيثيل سللولوز	0.5
حمض كلور الماء	0.2
المعجون 3	
مسحوق لحام مطلي	90.0
راتنج إستري مشتق من الروزن	4.0
تربينول	2.0
2-ميثيل-1-بوتانول	2.0
حمض لوريك	0.5
أحادي إيثانول أمين	0.5
زيت كاستور المهدرج	1.0

2.1.4.2. طلاءات الأدلّة الموجيّة

تُصمّم الأدلّة الموجيّة لحصر وتوجيه انتشار الأمواج الضوئية. ويتحقّق ربحٌ جوهري في الأداء عندما تستعمل مواد عالية الانعكاسيّة، بالتضافر مع مواد عالية الناقليّة البصريّة.

يتمتّع معدن الفضّة بانعكاسيّة تصل إلى 98 في المئة على كامل الطيف المرئي عند الورود الناظمي. وللمقارنة، نذكر أنّ الألمنيوم، ذا الاستعمال الأكثر شيوعاً كطبقة عاكسة، يتمتّع بانعكاسيّة قدرها حوالى 93 في المئة عند الورود الناظمي. لذلك تُعدّ الفضّة أكثر تميّزاً بصفتها مادّة عاكسة في مثل هذه التجهيزات. ومع أنّ معدن الفضّة يتمتّع بمميزات بصريّة ممتازة، إلاّ أنّ هناك عدداً من المشاكل المتعلّقة باستعماله كمعدن عاكس للضوء. يميل معدن الفضّة إلى زوال بريقه عند تعرّضه للجو، وخاصّة بوجود الغازات المسببة للصدأ، والملوّثات، التي تشمل ثاني أوكسيد الكبريت، وكبريت الهيدروجين، وثاني أوكسيد الآزوت، والأوزون، وكلور الهيدروجين والحموض العضويّة.



الشكل (2-5): دليل موجة من الألياف البصريّة (مبسّطاً) [46]

لحماية الطبقة العاكسة من التعرّض للجو المحيط، والمواد المسبّبة للصدأ والأملاح والرطوبة وغيرها، يجري استعمال طبقةِ حمايةٍ من بوليمير الپاريلين[46]. يبيِّنُ الشكل (5-2) مقطعاً عرضياً في دليل موجة من الألياف البصريّة. يضم دليل موجة من الألياف البصريّة ما يلي :

- نواة من مادّة زجاجية أو بوليميريّة ناقلة بصرياً.
- كساء مكوّن من مادّة زجاجية أو بوليميريّة ناقلة بصرياً ذات قرينة انكسار أصغر من النواة.
- طبقّة اختياريّة مُعزّزة للالتصاق.
- طبقة عاكسة.
- طبقة حماية من بوليمير الپاريلين تغلّف الطبقة العاكسة.

3.1.4.2. طبقات التقوية أو التدعيم

يعود أصل تقنيات التشغيل الميكروي إلى الإلكترونيّات الميكرويّة، حيث يجري وضع معالم صغيرة على شُراحة سيليكونيّة. يمكن تصنيع أغشية مرشّحات الجسيمات بتقانات التشغيل المكروي. تُصنع المرشّحات انطلاقاً من غشاء ركيزةٍ يجري تثقيبه بثقوب. يمكن أن تأخذ الثقوب أشكالاً مختلفة، كأن تكون دائريّة أو سداسيّة أو مستطيلة. وتتراوح أبعادها من 6 إلى 13 ميكروناً. وبهدف تحسين الخواص الميكانيكيّة للمرشّح يجري طلاء طبقة من بوليمير الپاريلين بانتظام على المرشّحات وعلى السطوح الداخلية للثقوب[47]. المادّة الأساسيّة التي يُصنع منه المرشّح هي نتريد السيليكون. توضع هذه المادّة على ركيزة من السيليكون لأهداف تصنيعيّة. مراحل التصنيع مبيّنة في الشكل(2–6).

4.1.4.2. لوحات الدارات المطبوعة

تحتاج لوحات الدارات المطبوعة التي تعمل في بيئة قاسية حماية خاصّة من الصدأ. وعلى الخصوص هناك حاجة ماسّة في عدّادات الاستهلاك التجاريّة، مثل عدّادت استهلاك الغاز الطبيعي، وعدّادات استهلاك المياه، وعدّادات استهلاك الطاقة الكهربائيّة. كما يمكن بالإضافة إلى ذلك أن يُطلب إصلاح اللوحات، أو المركّبات، أو إعادة استعمالها أو استرجاعها.

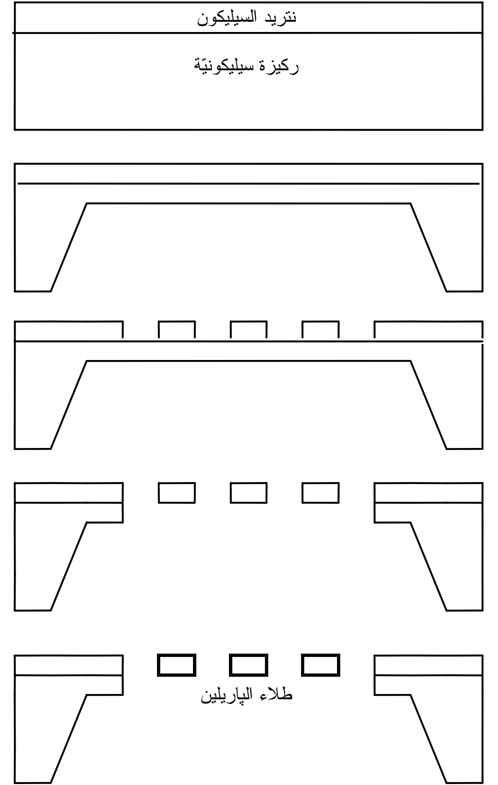
لقد جرى وصف طريقة طلاء تتكوّن من مرحلتين. مرحلة التوضيع الأولى وتتضمّن توضيع الپاريلين، ومرحلة التوضيع الثانية وتتضمن توضيع مائع لزج مانعٍ للصدأ. عادة يجري توضيع الپاريلين تحت الخلاء[56].

2.4.2. التطبيقات الطبيّة

في مجموعة واسعة التنوّع من التجهيزات الطبيّة تستعمل مركّبات الپاريلين بصفتها طلاءات للحماية. الجدول (2-5) يلخّص بعض هذه التجهيزات.

1.2.4.2. تعديل السطح

إنّ تنوّع الزمر الوظيفيّة التي يمكن تحضيرها بالبلمرة بتوضيع الأبخرة كيميائياً يفسح الطريق أمام هندسة سطوح تجهيزات الموائع الميكرويّة [57].



الشكل (2-6): تصنيع مرشّح مطلي بالپاريلين باستعمال تقنيات التشغيل الميكروي

لقد أمكن تثبيت الأنسولين في مكانه على سطوح مطليّة بتوضيع الأبخرة كيميائياً، بهدف تحسين التصاق الخلايا ونموّها في شروط المختبر. يمكن لبوليميرات مشتركة من كِسَر أمينو -p-كزيليلين و p-كزيليلين أن تحمل زمر أمين متدليّة، تؤدي دور مرساة لحمل الوظائف.

يمكن لزمر الأمينو هذه أن تُستعمل لتثبيت مثبّطات الثرومبين (مضادات تخثّر الدم)، مثل هيرودين -R. إنّ حمل الوظائف هذا مفيد في التجهيزات التي تكون على تماس مباشر مع الدم. تمثّل الدعامات المانعة للتضيّق (شبكات أنبوبية Stents)، أي ذات النزعة الضعيفة نحو إغلاق مجرى الدم، ميداناً من التطبيقات المحتملة[13].

الجدول (2-5) : طلاءات الپاريلين في التجهيزات الطبيّة[42]

التطبيق	المراجع
محاور القسطرات	
تجهيزات التنظير والجراحة التنظيريّة	49, 48
التعويضات الاصطناعيّة	
تجهيزات إغلاق الجروح	
الدعامات المانعة للتضيق (شبكات أنبوبية)	52, 51
مكوّنات التعامل مع الدم	
بالونات القسطرة	55, 53
الإبر	

2.2.4.2. تحرير الأدوية

لقد جرى استعمال سطح وظيفي مطلي ببوليمير پولي(أمينو -p-كزيليلين) لتثبيت نظام تحرير دواء بوليميري مكوّن من پولي(N-إيزوبروبيل أكريل أميد)-co-پولي (حمض الأكريليك). ولقد أدرج في نظام تحرير الدواء مُثبّط الثرومبين هيرودين -R [58].

لقد جرى وصف تصنيع الزرعات، كالدعامات مثلاً، مرتبطة مع مواد فعّالة بيولوجياً باستعمال مركّبات الپاريلين بصفتها طلاءات، وصفاً مفصّلاً[59].

5.2. الموردّون والعلامات التجاريّة

لمّا كان تكوين البوليمير يجري في الغالب عند الاستعمال. يجري عموماً بيع المونوميرات الطليعيّة وليس البوليميرات مصنّعة. وغالباً، عند الحديث عن الپاريلين يكون المعنى الحقيقي المقصود هو الديمير الطليعي الموافق.

يجري بيع أنماط متنوّعة من الباريلين. هناك أربعة أشكال من الباريلين. الباريلين N هو بوليمير الــp-كزيليلين. الباريلين C أو گالاكسيل الباريلين C وهو بولي (كلورو -p-كزيليلين). الباريلين D وهو بولي (ثنائي كلورو -p-كزيليلين). الباريلين HT وهو بولي [(2،3،5،6-رباعي فلورو -1،4-فنيلين)(1،1،2،2-رباعي فلورو -1،2- إيثان دي إيل)]. يبيّن الجدول (2-6) المنتجين والعلامات التجاريّة. وتظهر في الجدول (2-7) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (2 - 6) : أمثلة على بوليميرات الباريلين المتوفّرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتِج	ملاحظات
الباريلين C	Speciality Coating Systems (SCS)	النوع المُكَلْوَر
الباريلين D	Speciality Coating Systems (SCS)	النوع الثنائي الكَلْوَرة
الباريلين N	Speciality Coating Systems (SCS)	البوليمير العادي
الباريلين HT	Speciality Coating Systems (SCS)	النوع المُفَلْوَر
الباريلين (ديميرات)	Para Tech Coating, Inc	
الباريلين (ديميرات)	Advanced Surfaces Technology, Inc	
[2.2]باراسيكلوفان	Daisan Kasei Co., Ltd	
الباريلين (ديميرات)	Alpha Metals, Inc.	
بريموسبير	Solvay	ذو البنزويل المُستَبْدَل

الجدول (2 - 7) : الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري	المُنتِج
Eulexin® مضاد الأندروجين غير الستيروئيدي [52, 51]	Schering Corp.
Hytrin® تحضير الأوعية القلبيّة [52, 51]	Abbott Laboratories Corp.
Proscar® تحضير دوائي لعلاج غدّة البروستات [52, 51]	Merck
ReoPro® مثبّط غليكوبروتيني IIb/IIIa [51]	Eli Lilly and Co.
Taxol® تحضير مضاد لانتشار المرض [52, 51]	Bristol-Myers Squibb Co.

6.2. الأمان

لا يُعْرَف الكثير عن سميّة مركّبات السيكلوفان. تُبدي مركبات p-كزيليلين والسيكلوفان، ومركّبات p-كزيليلين المُستبدل فيها هالوجينات مفاعيل سميّة خفيفة[60]. ولكنّ الصف البوليميري واسع الاستعمال في التطبيقات الطبيّة. ولقد جرى اختبار السميّة على مستوى الخليّة لبوليمير پولي (2(3)-(4-فنيل بوتيل-1،4-فنيلين إثيلين) في المختبر وأظهر ذلك سميّة معتدلة[18].

المراجع

1. M. Szwarc. “The *p*-quinodimethane Molecule.” *Discusscation of the Faraday Society:* 1947, pp.46–49.

2. M. Szwarc. “The C-H Bond Energy in Toluene and Xylene.” *Journal of Chemical Physics*: vol. 16, 1948, pp. 128–136.

3. M. Szwarc. “Poly-para-xylelene: Its Chemistry and Application in Coating Technology.” *Polymer Engineering and Science*: vol. 16, 1976, pp. 473–479.

4. W. F. Gorham. Alkylated di-*p*-xylylenes. US Patent 3 117 168, assigned to Union Carbide Corp., 7 January 1964.

5. W. F. Gorham. Para-xylylene polymers. US Patent 3 342 754, assigned to Union Carbide Corp, 19 September 1967.

6. Specialty Coating Systems. Parylene knowledge. [electronic] <http://www.scscoatings.com/parylene_knowledge/history.cfm>, 2007.

7. D. Steiger, T. Tervoort, C. Weder, and P. Smith. “Poly(*p*-Phenylene Alkylene)s a Forgotten Class of Polymers.” *Macromolecular Rapid Communications*: vol. 21, 2000, pp. 405–422.

8. H. Härtner. Process for the preparation of [2,2]-paracyclophane. US Patent 4 532 369, assigned to Merck Patent Gmbh (DE), 30 July 1985.

9. C. Lee and D. R. Bassett. Process for the preparation of the parylene dimer. US Patent 4 769 505, assigned to Union Carbide Corporation (Danbury, CT), 6 September 1988.

10. J. F. Gaynor and S. B. Desu. “Room Temperature Copolymerization to Improve the Thermal and Dielectric Properties of Polyxylylene Thin films by Chemical Vapor Deposition.” *Journal of Materials Research*: vol. 9, 1994, pp. 3125–3130.

11. C. E. King and A. J. Gulino. Preformed solder parts coated with parylene in a thickness effective to exhibit predetermined interference colors. US Patent 5 789 068, assigned to Fry’s Metals, Inc. (Jersey City, NJ), 4 August 1998.

12. J. Lahann, H. Höcker, and R. Langer. “Synthesis of amino[2.2]Paracyclophanes – Beneficial Monomers for Bioactive coating of Medical Implant Materials.” *Angewandte Chemie International Edition*: vol. 40, 2001, pp. 726–728.

13. J. Lahann, D. Klee, and H. Höcker. “CVD-polymerization of a functionalized poly(p-xylylene). a Generally Applicable Method for the Immobilization of Drugs on Medical Implants.” *Materialwiss. Werkstofftech.:* vol. 30, 1999, pp. 763–766.

14. S. Y. Park, J. Blackwell, S. N. Chvalun, A. A. Nikolaev, K. A. Mailyan, A. V. Pebalk, and I. E. Kardash. “The Structure of Poly(cyano-p-xylylene).” *Polymer*: vol. 41, no. 8, April 2000, pp. 2937–2945.

15. H. Pu, Y. Wang, and Z. Yang. “Chemical Vapor Deposition Copolymerization of 4-carboxyl-[2,2] Paracyclophane and 4-amino-[2,2] paracyclophane.” *Materials Letters*: vol. 61, no. 13, May 2007, pp. 2718–2722.

16. C.-Y. Ho, T.-F. Lin, C.-H. Lin, and S.-J. Wang. Method for synthesizing TFPX. US Patent 7 173 159, assigned to Yuan-Shin Materials Technology Corp. (Taipei, TW), 6 February 2007.

17. H. Maruyama. Process for the preparation of dichloro-(2,2)-paracyclophane. US Patent 5 679 874, assigned to Daisan Kasei Kabushiki Kaisha (Tokyo, JP), October 21, 1997.

18. O. Schäfer, F. Brink-Spalink, B. Smarsly, C. Schmidt, J. H. Wendorff, C. Witt, T. Kissel, and A. Greiner. “Synthesis and properties of ω -phenylalkyl-substituted poly(p-xylylene)s prepared by base-induced 1,6dehydrohalogenation.” Macromolecular Chemistry and Physics: vol. 200, 1999, pp. 1942–1949.

19. H. Maruyama. Dichloro tetraflouro-{2,2}-paracyclopane, a Process for manufacturing thereof and poly-α , α -difluoro-chloro-p-xylylene film prepared therefrom. US Patent 6 194 620, assigned to Daisan Kasei Kabushiki Kaisha (Tokyo, JP), 27 February 2001.

20. L. You, G.-R. Yang, T.-M. Lu, J. A. Moore, and J. F. P. McDonald. Vapor deposition of parylene-F using 1,4-bis (trifluoromethyl) benzene. US Patent 5 268 202, assigned to Rensselaer Polytechnic Institute (Troy, NY), 7 December 1993.

21. W. R. Dolbier and W. F. Beach. "Parylene-AF4: A Polymer with Exceptional Dielectric and Thermal Properties." *Journal of Fluorine Chemistry*: vol. 122, no. 1, July 2003, pp. 97–104.

22. N. T. Tung, Y. J. Yu, K. Kim, S.-H. Joo, and J.-I. Jin. "Synthesis of poly(*p*-xylylene) from α ,α -bis(alkoxy or aryloxy)-*p*-xylenes by Chemical Vapor Deposition Polymerization." *Bulletin of Korean Chemical Society:* vol. 25, 2004, pp. 31–32.

23. P. Simon, S. Mang, A. Hasenhindl, W. Gronski, and A. Greiner. "Poly(*p*-xylylene) and its Derivatives by Chemical Vapor deposition: Synthesis, Mechanism, and Structure." *Macromolecules*: vol. 31, 1998, pp. 8775–8780.

24. R. Gleiter and H. Hopf, eds., *Modern Cyclophane Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004.

25. W. R. Dolbier, Jr. and X. X. Rong. Process for the preparation of octafluoro(2,2) paracyclophane. US Patent 5 849 962, assigned to Specialty Coating Systems, Inc. (DE), 15 December 1998.

26. S.-z. Zhu, Y.-y. Mao, G.-f. Jin, C.-y. Qin, Q.-l. Chu, and C.-m. Hu. "A Convenient Preparation of Octafluoro[2,2]Paracyclophane and Dodecafluoro[2,2]Paracyclophane." *Tetrahedron Letters*: vol. 43, no. 4, January 2002, pp. 669–671.

27. T. E. Baker, G. L. Fix, and J. S. Judge. Process for forming polymeric paraxylylene coatings and films possessing improved oxidation resistance. US Patent 4 176 209, assigned to Raytheon Corporation (Lexington, MA), 27 November 1979.

28. L. A. R. Hall. Production of *p*-xylene polymers. US Patent 2 719 131, assigned to Du Pont, 27 September 1955.

29. S. Iwatsuki. "Polymerization of Quinodimethane Compounds." *Advances in Polymer Science*: vol. 58, 1984, pp. 93–120.

30. R. Vedula., S. Kaza, and S. B. Desu. "Chemical Vapor Deposition of Polymers: Principles, Materials and Applications." In: J.-H. Park and T. S. Sudarshan, eds. *Chemical Vapor Deposition, volume 2 of Surface Engineering Series*. Materials Park, OH: ASM International, 2001, chap. 8, pp. 243–285.

31. R. A. Olson, F. W. Kopitzke, III, and J. P. O'Connor. Continuous vapor deposition apparatus. US Patent 5 424 097, assigned to Specialty Coating Systems, Inc. (Indianapolis, IN), 13 June 1995.

32. B. Ratier, Y. S. Jeong, A. Moliton, and P. Audebert. “Vapor Deposition Polymerization and Reactive Ion Beam Etching of Poly(p-xylylene) Films for Waveguide Applications.” *Optical Materials*: vol. 12, nos. 2-3, June 1999, pp. 229–233.

33. P. K. Wu, G. R. Yang, L. You, D. Mathur, A. Cocoziello, C. I. Lang, J. A. Moore, T. M. Lu, and H. Bakru. “Deposition of high purity parylene-F using low pressure low temperature chemical vapor deposition.” *Journal of Electronic Materials*: vol. 26, no. 8, August 1997, pp. 949–953.

34. J. Lahann and R. Langer. “Novel poly(p-xylylenes): Thin Films with Tailored Chemical and Optical Properties.” *Macromolecules:* vol. 35, 2002, pp. 4380–4386.

35. K. M. Vaeth and K. F. Jensen. “Blue Electroluminescent Copolymers by Parylene-based Chemical Vapor Deposition.” *Macromolecules*: vol. 33, 2000, pp. 5336–5339.

36. M. Ishaque, S. Agarwal, and A. Greiner. Synthesis and Properties of Novel Poly(p-xylylene)s with Aliphatic Substituents. e-polymers 031/2002 [electronic] <http://www.e-polymers.org>.

37. O. Schäfer, A. Greiner, M. Antonietti, and M. Zisenis. “Synthesis and properties of a soluble, rigid poly(p-xylylene) with high molecular weight.” *Acta Polymerica*: vol. 47, 1996, pp. 386–390.

38. IDES Integrated Design Engineering Systems. The Plastics Web®. IDES Inc. 209 Grand Avenue Laramie, WY 82070 USA [electronic] <http://www.ides.com/prospector>, 2006.

39. J. J. Senkevich, C. J. Mitchell, A. Vijayaraghavan, E. V. Barnat, J. F. McDonald, and T.-M. Lu. “Unique structure/properties of Chemical Vapor Deposited Parylene E.” *Journal of Vacuum Science and Technology A*: vol. 20, 2002, pp. 1445–1449.

40. K. G. Pruden, K. Sinclair, and S. Beaudoin. “Characterization of parylene-N and parylene-C photooxidation.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 41, no. 10, 2003, pp. 1486–1496.

41. K. G. Pruden and S. P. Beaudoin. “Model for the photooxidation of parylenes.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 42, no. 11, 2004, pp. 2666–2677.

42. R. Wood. “To Protect and Preserve.” *Water World*: vol. 8, 2000, pp. 30–32.

43. Q. Yu, J. Deffeyes, and H. Yasuda. “Engineering the Surface and Interface of Parylene C Coatings by Low-Temperature Plasmas.” *Progress in Organic Coatings*: vol. 41, no. 4, May 2001, pp. 247–253..

44. P. Hanefeld, F. Sittner, W. Ensinger, and A. Greiner. Investigation of the ion permeability of poly(p-xylylene) films. e-polymers 026/2006 [electronic] <http://www. e-polymers.org 2006>.

45. M. W. Sowa and R. D. Jenkinson. Solder pastes. US Patent 5 328 522, assigned to Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation (Danbury, CT), 12 July 1994.

46. R. J. Saccomanno and G. A. West. Metallic coated dielectric substrates. US Patent 6 906 257, assigned to Honeywell International Inc. (Morristown, NJ), 14 June 2005.

47. Y.-C. Tai and X. Yang. Micromachined membrane particle filter using parylene reinforcement. US Patent 6 622 872, assigned to California Institute of Technology (Pasadena, CA), 23 September 2003.

48. C. J. Hess, M. F. Clem, G. W. Knight, K. L. Jambor, and G. L. Long. Vessel harvesting retractor with bilateral electrosurgical ligation. US Patent 6 740 102, assigned to Ethicon, Inc. (Somerville, NJ), 25 May 2004.

49. J. R. Morris. Electrosurgical instrument having a parylene coating. US Patent 5 380 320, assigned to Advanced Surgical Materials, Inc. (Littleton, CO), 10 January 1995.

50. J. G. Furst. Sutures and surgical staples for anastamoses, wound closures, and surgical closures. US Patent 2 005 038 472, assigned to Icon Interventional Systems In (US), 17 February 2005.

51. A. O. Ragheb, B. L. Bates, N. E. Fearnot, T. G. Kozma, W. D. Voorhees, III, and A. H. Gershlick. Coated implantable medical device. US Patent 6 774 278, assigned to Cook Incorporated (Bloomington, IN) MED Institute, Inc. (West Lafayette, IN), 10 August 2004.

52. B. L. Bates, N. E. Fearnot, T. G. Kozma, T. A. Osborne, A. O. Ragheb, J. W. Roberts, and W. D. Voorhees, III. Silver implantable medical device. US Patent 6 530 951, assigned to Cook Incorporated (Bloomington, IN) MED Institute Inc. (West Lafayette, IN), 11 March 2003.

53. A. K. Khair and D. A. Anderson. Coated sleeve for wrapping dilatation catheter balloons. US Patent 5 425 710, assigned to Medtronic, Inc. (Minneapolis, MN), 20 June 1995.

54. D. J. Zarbatany, R. Pintor, and M. Verbeek. Dilatation catheter with varied stiffness. US Patent 6 030 405, assigned to Medtronic Inc. (Minneapolis, MN), 29 February 2000.

55. S. E. Boatman and K. D. Brummett. Flexible stent having a pattern formed from a sheet of material. US Patent 6 409 752, assigned to Cook Incorporated (Bloomington, IN), 25 June 2002.

56. R. L. McCullough, J. L. Wayt, and J. N. Butch. Method of coating printed circuit board. US Patent 6 389 690, assigned to American Meter Company (Scott Depot, WV), 21 May 2002.

57. D. Klee, N. Weiss, and J. Lahann. "Vapor-based polymerization of functionalized [2.2]paracyclophanes: A Unique Approach towards Surface-Engineered Microenvironments." In: R. Gleiter and H. Hopf, eds. *Modern Cyclophane Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004, chap. 18, pp. 463-484.

58. A. Roos, D. Klee, K. Schuermann, and H. Höcker. "Development of a Temperature Sensitive Drug Release System for Polymeric Implant Devices." *Biomaterials*: vol. 24, no. 24, November 2003, pp. 4417–4423.

59. N. E. Fearnot, T. G. Kozma, A. O. Ragheb, and W. D. Voorhees. Coated implantable medical device. US Patent 5 609 629, assigned to MED Institute, Inc. (West Lafayette, IN), 11 March 1997.

60. A. D. Frolova, N. A. Minkina, V. G. Vasil'kovskii, O. A. Kuznetsova, E. L. Dolgopolova, E. S. Shaposhnikova, and T. G. Martinson. "Evidence for Control of dichlorodi-p-xylylene, dibromodi-p-xylylene, and di-p-xylylene." *Gigiena Truda i Professional'nye Zabolevaniya*: 1991, pp. 30–32.

3

بوليميرات (الآريلين ڤينيلين)

ينتمي پولي (p-فينيلين ڤينيلين) (PPV) إلى صف البوليميرات المترافقة المتألّقة كهربائياً. تُصدر هذه المواد الضوء عند مرور تيار كهربائي فيها. لهذا السبب يبرز اهتمام حقيقي فيها في مجال أنصاف النواقل العضويّة.

نُشرت العديد من أوراق البحث عن هذا الموضوع، وكان معظمها يُركّز على الجوانب الفيزيائية، ولكن، هناك أوراق استعرضت الجوانب الكيميائيّة، مثل اصطناع هذه الأنماط من البوليميرات [1].

إلى عائلة البوليميرات المترافقة من النمط π نجد إلى جانب PPV أنواعاً أخرى، مثل پولي (p-بيريديل-ڤينيلين)، وپولي (p-فينيلين إثينيلين)، وپولي (p-ثينيل ڤينيلين)، وپولي (3-هكسيل ثيوفين)، وپولي (9،9-ثنائي هكسيل فلورين) يبيّن الشكل (3−1) البنية الأساسيّة لهذه البوليميرات.

1.3. المونوميرات

نجد في الجدول (3-1) قائمة بمونوميرات بوليمير PPV، ونستعرضها في الشكل (3-2).

الجدول (3-1): المونوميرات في حالة پولي (p-فينيلين ڤينيلين)

المونومير	ملاحظات
1،4-بيس -(ثنائي كلورو ميثيل)-بنزين	الإجرائيّة المعهودة
α،α-ثنائي برومو -p-كزيلين	لعدّة أساليب تفاعل
السيكلوفان المُكَلْوَر	توضيع الأبخرة كيميائياً [2]

بولي (p- بيريديل – ڤينيلين)

بولي (p- فنيلين ڤينيلين)

بولي (p- فنيلين إثينيلين)

بولي (p- ثينيل ڤينيلين)

C_6H_{13} C_6H_{13}

بولي(9،9–ثنائي هكسيل فلورين)

C_6H_{13}

بولي(3–هكسيل ثيوفين)

الشكل (3-1): بوليميرات مترافقة من النمط π

CH_3—C$_6$H$_4$—CBr_2H

α،α- ثنائي برومو -p- كزيلين

$Cl—CH_2$—C$_6$H$_4$—$CH_2—Cl$

4،1- بيس -(ثنائي كلورو ميثيل)- بنزين

Cl Cl

9،1- ثنائي كلورو [2.2]باراسيكلوفان

الشكل (3 - 2) : مونوميرات مستعملة في بولي (p-فينيلين ڤينيلين)

2.3. البلمرة والتصنيع

لمّا كان من غير الممكن التعامل مباشرة مع هذا البوليمير بسبب خواصّه، يجري أوّلاً اصطناع بوليمير طليعي، ثُمّ يُعالَج، على شكل أغشية مثلاً. في هذه الصيغة يجري الحصول على البوليمير النهائي في مُعالجة أخيرة. ولكن تُبدي بعض أنواع PPV مع بدائل ضخمة قابليّة انحلال في مذيبات عضويّة. يُمثّل پولي (2-ميثوكسي -5-(2′- إيثيل هكسيل أوكسي)-4،1-فينيلين ڤينيلين) (MEH-PPV) أحد هذه الأنواع التجاريّة.

لقد جرى وصف طرائق متنوّعة لتحضير البوليمير، وكذلك لتحضيرالبوليمير الطليعي وذلك بواسطة [1]:

- طليعي السلفونيوم (طريق وسلينغ (Wessling))،
- البلمرة بالمناقلة الفاتحة للحلقات،
- توضيع الأبخرة كيميائيّاً،
- البلمرة الكهربائيّة،
- البلمرة بتكاثف إزالة الهيدروهالوجينات (تفاعل غيلش (Gilch))،
- تحفيز انتقال الطور بإزالة الهيدروهالوجينات،
- البلمرة الآنيونيّة.

لقد جرت مناقشة واستعراض هذه التفاعلات وآلياتها بالتفصيل[3]. من أجل التطبيقات في حقل الإلكترونيّات من المرغوب أن تكون البوليميرات المكوّنة تامّة الترافق من النمط π. إذ إنّ العيوب مسؤولة عن انخفاض أداء التجهيزات المُصدرة للضوء.

1.2.3. طريق طليعي• السلفونيوم

تتضمّن إجرائيّة التحضير التقليديّة لبوليمير PPV تفاعل 1،4-بيس-(ثنائي كلورو ميثيل)-بنزين مع رباعي هيدروثيوفين في المرحلة الأولى، انظر الشكل (3-3). يمكن بدلاً من رباعي هيدروثيوفين استعمال مركّبات كبريتيّة أخرى. تجري بلمرة الملح المونوميري بدرجة حرارة من 0 حتّى 5 درجات مئويّة وبإضافة مادة قلوية. يبقى البوليمير الطليعي الذي نحصل عليه بذلك قابلاً للانحلال، تجري بعد ذلك تنقيته بالتصفية الغشائيّة Dialysis لإزالة الشوائب ذات الأوزان الجزيئيّة المنخفضة. وأخيراً، يجري الحصول على البوليمير النهائي بالتسخين. يمكن الحصول على أوزان جزيئيّة تزيد على 100 كيلو دالتون. ويُعتقد أنّ الوسيط البوليميري يتكوّن بآليّة جذريّة، لأنّ وجود الأوكسجين يؤدي إلى انخفاض الوزن الجزيئي.

يمكن صنع البوليمير الطليعي، مثلاً، باستعمال الطلي الدوامي، أو الطلي بالتغطيس (Dip-coating)، أو بتقنيات لانغموير–بلودجِت (Langmuir-Blodgett) لتكوين أغشية رقيقة. يجري التحلّل الحراري للمواد في خلاء عالي الدرجة، وفي درجات حرارة من

• طليعي أو بادئ (Precursor)

180 إلى 300 درجة مئويّة، على مدى 12 ساعة. وفي المرحلة الأخيرة تجري إزالة كلور الهيدروجين ورباعي هيدروثيوفين.

الشكل (3-3): اصطناع پولي (p-فينيلين ڤينيلين)

لقد جرى تحضير بوليميرات طليعيّة لـPPV حاملة للوظائف ذات زمر إستر وكربوكسيل جانبيّة[4]. يجري تحويل أملاح رباعي هيدروثيوفينيوم البوليميريّة هذه إلى بوليميرات PPV بواسطة طريق السلفونيوم. بعد هذا التحويل يمكن مجدّداً تبديل وظائف الكربوكسيل المتدليّة بأخرى، مثل وظائف نترو، أو أمينو، أو ألدهيد.

2.2.3. سيرورة التقارن المتصالب المحفّز بالمعادن الانتقالية

يمكن الوصول إلى بوليميرات PPV بطرائق بلمرة التكاثف المؤسّسة على سيرورات التقارن المتصالب المحفّز بالمعادن الانتقالية. وهناك عدّة تفاعلات معروفة. فعلى سبيل المثال، باستعمال محفّزات البالاديوم يُعطي ثنائي ڤينيل البنزين مع مشتقات ثنائي يودو بنزين مباشرة مشتقات PPV. وفي تفاعل آخر، هو تقارن سوزوكي (Suzuki) تُستعمل أحماض1،4-أريل ثنائي البورون و1،2-ثنائي برومو إيثين مع محفّز البالاديوم للوصول إلى PPV.

يجب استبدال المونوميرات، وإلاّ حصلنا مباشرة على بوليمير غير قابل للانحلال. باستعمال بدائل ضخمة، يمكن الحصول على بوليميرات قابلة للانحلال في المذيبات الشائعة، مثل الكلوروفورم، أو N،N-ثنائي ميثيل فورمْ أميد (DMF)، والميثانول[5].

لا تمكن إزالة المعادن الانتقاليّة، المستعملة بصفتها محفّزات، تماماً من البوليمير. يمكن لهذه البقايا من المعادن الانتقاليّة أن تسبب مشاكل فيما يتعلّق بزمن خدمة المُنتَج النهائي.

3.2.3. توضيع الأبخرة كيميائيّاً

لقد جرى استعراض تقنيّات توضيع الأبخرة كيميائيّاً في اصطناع البوليميرات المترافقة من النمط π في الأدبيّات[6]. يمكن لهذه الطريقة أن تكون مفيدة جدّاً في تحضير تنوّع واسع من بوليميرات PPV غير القابلة للانحلال، بالأشكال والأبعاد المرغوبة. يعود مجيء هذه التقنيّة إلى هذا الحقل بعينه إلى عام 1994[8,7]. في ذلك الحين كانت فقط بوليميرات(p-كزيليلين) تصنّع تجاريّاً بطريقة توضيع الأبخرة كيميائيّاً. في الحقيقة، يمكن أيضاً الحصول على بوليميرات PPV بتقنيات توضيع الأبخرة كيميائيّاً باستعمال 1،4-بيس-(ثنائي كلورو ميثيل)-بنزين أو α،α-ثنائي برومو-p-كزيلين أو السيكلوفان المُكَلْوَر.

يمكن توضيع 1،9-ثنائي كلورو [2.2] باراسيكلوفان على سطح باستعمال وسيط. في المرحلة الثانية يجري حذف كلورالهيدروجين لنحصل على PPV. السيرورة موضّحة في الشكل (3-4).

الشكل (3-4) : توضيع الأبخرة كيميائيّاً لــ1،9-ثنائي كلورو [2.2] باراسيكلوفان

يمكن تصنيع أغشية برقّة 10 إلى 100 ميكرون. إحدى مساوئ هذه الطريقة هي أنّه ليس من السهولة الوصول إلى مركّبات السيكلوفان. لذلك يُفضّل استعمال 1،4-بيس -(ثنائي كلورو ميثيل)-بنزين.

إضافة إلى ذلك، تتيح عمليّة توضيع الأبخرة كيميائيّاً إنتاج بوليميرات مشتركة، وذلك عند توضيع مونوميرَيْن في آن معاً [9]. بهذه الطريقة يمكن توليف التألّق الكهربائي. ومن ناحية أخرى، فقد جرى إثبات أنّه بالإمكان تحضير بوليميرات مشتركة بوحدات مونوميريّة مختلفة انطلاقاً من مونومير واحدٍ، وذلك عند تنويع شروط الحرارة. وهكذا يمكن الحصول على بوليميرات مشتركة مؤلّفة من وحدات 1،4-فينيلين ڤينيلين و1،4-فينيلين-1،2-إيثان داي إيل انطلاقاً من p-(ميثوكسي ميثيل)بنزيل كلوريد بواسطة توضيع الأبخرة كيميائياً [10].

4.2.3. البلمرة بالمناقلة الفاتحة للحلقات

لقد كان غربس [11] (Grubbs) هو في الأصل مَن بيّن تحوّل بيسيكلو [2.2.2] أوكتا-2،5-دايين المُستبدَل إلى بوليمير طليعي لبوليمير PPV، بطريقة البلمرة بالمناقلة الفاتحة للحلقات (Ring Opening Metathesis Polymerization : ROMP) وذلك باستخدام محفّز مُناقلة أساسه الموليبدينيوم. يُصبح البوليمير الطليعي عطرياً في جوّ خامل عند 280 درجة مئويّة، أو بوجود ثلاثي أوكتيل أمين عند 200 درجة مئويّة.

جرى لاحقاً استعمال مركّبات السيكلوفان المُستبدل فيها سيلوكسي، كمادّة انطلاق لعمليّة بلمرة بالمناقلة الفاتحة للحلقات للحصول على PPV [12]. يبيّن الشكل (3-5) الآليّة مبسّطةً. يتحوّل البوليمير الطليعي، المكوّن بالبلمرة بالمناقلة الفاتحة للحلقات، إلى البوليمير النهائي بالتحلّل الحراري.

ترتبط إجرائيّة مُناقلة دايين اللاحلقيّة (ADMET) بالبلمرة بالمناقلة الفاتحة للحلقات. هنا مونومير البدء هو p-ثنائي ڤينيل بنزين مُستبدَل. أثناء البلمرة يُطرح الإيثين. ولكن لا نحصل إلاّ على بوليميرات منخفضة الوزن الجزيئي بطريقة مُناقلة دايين اللاحلقيّة.

تُعتبر طريقة البلمرة بمناقلة غرينيارد (Grignard) تنويعاً في المناقلات. تجري بلمرة مركّبات ثيوفين المستبدَلة بآليّة تنمية سلسلة حيّة. يمكن اصطناع بوليمير MEH-PPV المعدّل

بالثيوفين انطلاقاً من مونومير طليعي مع كواشف غرينيارد[13]. يبيّن الشكل (3-6) هذه الإجرائيّة.

الشكل (3 - 5) : اصطناع PPV بواسطة البلمرة بالمناقلة الفاتحة للحلقات[12,11]

5.2.3. البلمرة الكهربائيّة

بعكس طرائق التحلّل الحراري والطرائق الكيميائيّة، يمكن في الطرائق الكهركيميائيّة إدخال بدائل واسعة التنوّع. ولكنّ هذه الطريقة ليست مُناسبة في حالة مونوميرات مع بدائل من السهل إرجاعها. يبيّن الشكل (3-7) بأسلوب مبسّط عمليّة تكوين PPV ببلمرة كهربائيّة[14].

يجري التفاعل مروراً بوسيط كينو ثنائي ميثان. عموماً، يجري التفاعل في مذيبٍ لا بروتونيّ (Aprotic)، مثل DMF. ولكن لتحضير بولي (2،5-ثنائي ميثوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين) قابلٍ للانحلال، يمكن استعمال خليّة تدفّق غير مُجزّأة مع تيّار ثابت عند مهبط من الرصاص، ومحلول DMF مائي.

يؤدي التحليل الكهربائي المشترك لمركّبات 1،4-بيس -(هالو ميثيل)- آرين إلى بوليميرات مشتركة عشوائيّة[15]. تعطي وظائف الكربوكسيل أملاحاً بوليميريّة قابلة للانحلال بالماء.

الشكل (3 - 6) : البلمرة بمناقلة غرينيارد[13]

الشكل (3 - 7) : اصطناع بوليمير(p-فينيلين ڤينيلين) بالبلمرة الكهربائيّة

6.2.3. بلمرة بالتكاثف وفق نوفن أنجل

عادة، في البلمرة بالتكاثف وفق نوفن أنجل، يجري تكاثف الترفتاليك ألدهيد مع مركّب بيس-(سيانو ميثيل)-بنزين. ولأننا نستعمل مونوميرَين اثنين يمكن اصطناع بوليميرات PPV ذات بنية متناوبة تماماً. تتيح البلمرة بالتكاثف وفق نوفن أنجل الاصطناع المناسب لمركّبات تكون فيها الروابط المضاعفة في السلسلة الرئيسة مُستبدَلة. يُظهر بوليمير PPV المُعدّل بزمر سيانو نشاط تألّق كهربائي عالٍ[16]. الاصطناع مبيّن في الشكل (3-8). وبأسلوب مماثل، يمكن تكوين PPV بتفاعل ڤيتيغ (Wittig) [17].

الشكل (3-8): اصطناع بوليمير PPV مع زمر سيانو متدلّية [16]

7.2.3. تفاعل غيلش

في تفاعل غيلش، يجري تكثيف مشتقات بيس-(هالوجين ميثيل) بنزين مع فائض من أساس قوي، مثل تِرت-بوتيل كحولات البوتاسيوم للحصول على PPV. يتكوّن بذلك بوليمير طليعي ذو زمر كلور متدلّية، على نحو مماثل لتلك التي نحصل عليها في بلمرة السيكلوفان، انظر الشكل (3-4)، ولكنّ هذا البوليمير الطليعي يتحوّل مباشرة إلى PPV بوجود فائض الأساس. ومن ناحية أخرى يمكن عزل البوليمير الطليعي إذا لم يكن الأساس فائضاً.

في الأصل، افتُرِضَ أنّ للتفاعل آليّة شارديّة خاصّة، وأنّ أساساً قويّاً يُستعمل لبدء تفاعل البلمرة، ولكنّ بعض النتائج التجريبيّة لا تدعم مفهوم الآليّة الشارديّة، بل من المُعتقد

أنّ سيرورة جذريّة، تتكوّن فيها جذور اثنانيّة، هي التي تقف وراء بدء التفاعل. ما يدعم الآليّة الجذريّة هو اكتشاف أنّ 2،2،6،6-رباعي ميثيل بيبِريدين-N-أوكسيل يؤدّي دور صيّاد (Scavenger) للجذور [18].

8.2.3. تحفيز انتقال الطور بإزالة الهيدروهالوجينات

يمكن اصطناع MEH-PPV بتفاعل ثنائي الطور سائل – صلب [19]. يتكوّن الطور السائل من 1،4-بيس-(كلورو ميثيل)-2-ميثوكسي-5-(2′-إيثيل هكسيل أوكسي) بنزين المنحلّ في رباعي هيدروفوران (THF) وبروميد رباعي بوتيل أمونيوم بصفته محفّزاً لانتقال الطور. أمّا الطور الصلب فيتكوّن ببساطة من جسيمات صغيرة الحجم من هيدروكسيد البوتاسيوم. التفاعل موضّح في الشكل (3-9).

يُظهِر البوليمير كتلة كبيرة حوالى 10 كيلو دالتون وتشتّتيّة بوليميريّة ضيّقة. يمكن طليه دوّامياً. وبإجرائيّة مشابهة جرى اصطناع بوليميرات مشتركة من MEH-PPV وبولي(1،5-نفتالين ڤينيلين)(PNV) [20]. لا ينحلّ PNV في التولوين ولا في THF وذلك بسبب افتقاره لسلاسل جانبيّة ضخمة متدليّة من سلسلته الرئيسة. يُحسّن إقحام كتل من بوليمير MEH-PPV في PNV انحلاليّة البوليمير المشترك.

الشكل (3-9): اصطناع بوليمير MEH-PPV [19]

9.2.3. البلمرة الآنيونيّة

في تفاعل غيلش تجري إضافة أساس قوي إلى المونوميرات مما يُعطي بوليميرات ذات وزن جزيئي كبير. يمكن الحصول على MEH-PPV بوجود مقادير ضئيلة من بادئ آنيوني، مثل p-ميثوكسي فينول المنزوع البروتون، بعد عكس ترتيب الإضافة. هذا يعني أنّ المونومير هو الذي يُضاف إلى الأساس. يجري نزع البروتون من p-ميثوكسي فينول بإضافة ترت-بوتوكسيد البوتاسيوم.

لأنّ ثابت الحموضة pK_a لـــp-ميثوكسي فينول يُتيح نزعاً كاملاً للبروتون بواسطة ترت-بوتوكسيد البوتاسيوم، فقد اقتُرِح أن يكون الانتشار ناتجاً من هجومٍ نيوكليوفيلي من قِبَل الفينوكسيد على كينو ثنائي ميثان وسيط متكوّن من إزالة هيدروهالوجين المونومير. لقد وُجِد أن البلمرة تحت هذه الشروط تعطي بوليميرات ذات قيم تشتُّتيّة بوليميريّة منخفضة جدّاً[21].

يمكن بهذه السيرورة إنتاج بوليميرات مُصدرة للضوء الأخضر، وبوليميرات مُصدرة للضوء الأحمر، وذلك باستعمال مونوميرات عطريّة، مثل بولي(2-ثنائي ميثيل أوكتيل سيليل)-فينيلين ڤينيلين (DMOS-PPV) الذي يُصدر ضوءاً أخضر مُصفَراً، والبوليمير MEH-PPV الذي يُصدر الضوء الأحمر. ولقد جرى اصطناع بوليميرات مشتركة كتليّة التعاقب بواحدات ذات دليل تشتّتيّة بوليميريّة أقلّ من 1.5.

إضافة إلى ذلك، يمكن بواسطة طرائق البلمرة الآنيونيّة الحصول على بوليميرات مشتركة ثنائية الكتل التعاقبية، أو ثلاثيّتها، أو بوليميرات متماثلة نجميّة، أو بوليميرات مشتركة تعاقبية، وذلك باستعمال بوادئ ثنائيّة الوظيفة أو ثلاثيّة الوظيفة. تضم البوادئ المناسبة كلاً من سولفونيل ثنائي فينول بيسفينول A، وفلوروغلوسينول.

10.2.3. غير ما سبق

لمّا كان من الصعب تشغيل أو مُعالجة بوليمير PPV الخالص، فلقد جرى وصف عدد متنوّع من البوليميرات المرتبطة به أو المعدّلة عنه، وعلى وجه الخصوص تلك التي تتمتّع ببعض الزمر الجانبيّة. يلخّص الجدول (3-2) هذه الأنواع.

يمكن صنع الـــ PPV المُستَبْدل فيه أمينو، وتحديداً بولي (2-(N،N-ثنائي ميثيل أمينو)فينيلين ڤينيلين) بتفاعل ملح بيس-حلقي ألكيلين سلفونيوم مع ماءات الصوديوم عند حوالى صفر درجة مئويّة. فيتكوّن بوليمير طليعي هو ملح حلقي ألكيلين سلفونيوم، الذي يجري بعد ذلك تسخينه للحصول على بوليمير PPV المُستَبْدل فيه أمينو [22] .

الجدول (3 - 2) : تنوّعات بوليمير (p-فينيلين ڤينيلين)

الاختصار	البوليمير	المرجع[a]
BAMH-PPV	بولي (2،5-بيس (N-ميثيل -N- هكسيل أمينو)فينيلين ڤينيلين)	26
BB-PPV	بوليمير PPV شجريّ التشعب	27
BCHA-PPV	بولي (2،5-بيس (كوليستانوكسي) 1،4-فينيلين ڤينيلين)	28
BDA-PPV	بولي (2،15-ثنائي أوكسابيسيكلو (2.2.14) إيكوزا -1(19)،16(20)،17-تري إن -17،19- إيلين ڤينيلين)	29
BDMO-PPV	بولي (2،5-بيس (3'،7'-ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)1،4-فينيلين ڤينيلين)	30
BDMOS-PPV	بولي (2،5-بيس (ثنائي ميثيل أوكتيل سيليل)1،4-فينيلين ڤينيلين)	31
BDMP-PPV	PPV مع فينيل مُستبدَل	32
BDP-PPV	PPV مع فينيل مُستبدَل	32
BeCHA-PPV	بولي (بيس -2،5- إبي -كوليستانوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	33
BEH-PPV	بولي (2،5-بيس (2'- إيثيل هزيل أوكسي)1،4-فينيلين ڤينيلين)	34
BTEM-PPV	بولي (2،5-بيس (ثلاثي سيثوكسي ميثوكسي)1،4-فينيلين ڤينيلين)	35
BuEH-PPV	بولي (2-بوتيل -5-(2'- إيثيل هكسيل)1،4-فينيلين ڤينيلين)	b 36
C8-PPV	بولي (2،5-بيس -(أوكتوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)	37
CN-Si-Carb-PPV	PPV مع ثنائي سيليل مُستبدَل	38
CN-Si-Ph-PPV	PPV مع ثنائي سيليل مُستبدَل	38
CH3O-PPV	بولي (2،5-ثنائي ميثوكسي -1،4- فينيلين ڤينيلين)	39
CN-PPV	PPV مع سيانو مُستبدَل	b 40
CzEH-PPV	بولي [2-(كاربازول -9- إيل)-5-(2- إيثيل هكسيل أوكسي)1،4-فينيلين ڤينيلين]	b

[a] أحدث المراجع.

الجدول (3 - 2): تنوّعات بوليمير(p-فينيلين ڤينيلين)

الاختصار	البوليمير	المرجع[a]
DD-PPV	بولي (2،8-ثنائي بنزو ثيوفين -5،5-ثاني أوكسيد -ڤينيلين alt-1،4-فينيلين ڤينيلين)	41
Dimethoxy-PPV	بولي (2،5-ثنائي ميثوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	42
DMeO-PPV	بولي (2،5-ثنائي ميثوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	43
DMOS-PPV	بولي (2-ثنائي ميثيل أوكتيل سيليل -p-فينيلين ڤينيلين)	44
DOO-PPV	بولي (2،5-ثنائي ميثوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	45
DPOP-PPV	بولي (1،4-فينيلين -1،2-ثنائي (4-فينوكسيفينيل)ڤينيلين)	46
DPO-PPV	بولي (2-فينيل -3-فينيل -4-(3'،7'-ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)	47
DP-PPV	بولي (2،3-ثنائي فينيل فينيلين ڤينيلين)	48
DPSP-PPV	بولي (1،4-فينيلين -1،2-ثنائي (4-فينيل ثيوفينيل)ڤينيلين)	49
DPS-PPV	بولي (2،5-ثنائي بروبوكسي سولفوناتو -1،4-فينيلين ڤينيلين)	50
EO-PPV	PPV مُستبدَل فيه أوكسيد الإيثيلين	51
HCN-PPV	بولي (1،6-هكسان ثنائي أوكسيل 1،4-فينيلين 1،2- إيثينيلين -(2،5- ثنائي سيانو 1،4- فينيلين)-1،2- إيثينيلين 1،4-فينيلين)	52
HPA-10-PPV	بولي (2- هكسيل أوكسي -5- ((10-(4-(فينيل آزو)فينوكسي) ديسيل) أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)	53
MCHE-PPV	بولي (1-ميثوكسي -4-سيكلو هكسيل إيثيل أوكسي -2،5-فينيلين ڤينيلين)	54
MDMO-PPV	بولي (2-ميثوكسي -5-(3'،7'-ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)	55
MEH-PPV	بولي (2-ميثوكسي -5-(2'- إيثيل هكسيل أوكسي)-1،4- فينيلين ڤينيلين)	b
M3EH-PPV	بولي (2-ميثوكسي -5-(2'- إيثيل هكسيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين -2،5-ثنائي ميثوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	56
MH-PPV	بولي (2-ميثوكسي -5-(n- إيثيل هكزادسيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)	57
MN-PPV	بولي (2-ميثوكسي -5-نونيل أوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	58

[a] أحدث المراجع.

[b] غالباً ما يُدرس. انظر النص.

الجدول (3 - 2) : تنوّعات بوليمير (p-فينيلين ڤينيلين)

الاختصار	البوليمير	المرجع[a]
MO-PPV	پولي (2،5-ثنائي ميتوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	59
m-PPV-DP	پولي (1،3-فينيلين ثنائي فينيل ڤينيلين)	60
MPS-PPV	پولي ((2-ميثوكسي -5-سلفوبروبوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)	50
MTEO-PPV	پولي (2-ميثوكسي -5-ثلاثي إيثوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	61
OC1C10-PPV	پولي (2-(3'،7'-ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)-5-ميثوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	62
OO-PPV	پولي (2،5-ثنائي أوكتيل أوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	63
O-PPV	پولي (2،5-ثنائي فينيلين -1،3،4-أوكساديازوليل -4،4'- ڤينيلين)	64
OxdEH-PPV	پولي ((2-(4-(5-(4-ترت-بوتيل فينيل -1،3،4- أوكساديازوليل)-فينيل)-5-(2-إيثيل هكسيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)	65
PEO-PPV	پولي (2-ميثوكسي -5-(ثلاثي إيثوكسي ميثوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)	66
PEO-OC9-PPV	پولي (2-(n-نونيل أوكسي)-5-(ثلاثي إيثوكسي ميثوكسي)-1،4- فينيلين ڤينيلين)	66
PO-PPV	پولي (2-فنوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	67
PPE-PPV	بوليميرات هجينة فينيلين-إيثينيلين\فينيلين ڤينيلين	68
PTVMEH-PPV	پولي ((4'،1'-بيس -(ثيّنيل -ڤينيل))-2-ميثوكسي -5-(2'- إيثيل هكسيل أوكسي)1،4-فينيلين ڤينيلين)	13
RO-PPV	پولي (2،5-ثنائي ألكوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	69
SiPhOPPV	پولي (2-4'-ثنائي ميثيل دوديسيل سيليل فينيل أوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)	70

[a] أحدث المراجع.

[b] غالباً ما يُدرس. انظر النص.

يمكن اصطناع بوليمير PPV الفائق التشعّب ببنية مترافقة جزئيّاً من 1،1،1-ثلاثي (p-توسيل أوكسي ميثيل)-بروبان و 4،4'-(p-فينيلين-ثنائي -1،2-إيثين دي إيل)-ثنائي فينول[23]. يبيّن الشكل (3-10) طريقة الاصطناع. يتكوّن بوليمير PPV الفائق التشعّب عندما يجري الاستعاضة عن زمر التوسيلات بزمر الإيثر من المونومير المترافق. تُبدي

البوليميرات الفائقة التشعّب انحلاليّة جيّدة وقابليّة للتشغيل، ودرجة حرارة انتقال زجاجي مرتفعة، وتألّقاً فلورياً عالياً.

الشكل (3-10): اصطناع بوليمر PPV الفائق التشعّب من 4،4'-(p-فينيلين-ثنائي-1،2-إيثين دي إيل)-ثنائي فينول و1،1،1-ثلاثي -(p-توسيل أوكسي ميثيل)-بروبان [23]

3.3. الخواص

1.3.3. الخواص الميكانيكيّة

إنّ بوليمير PPV الخالص غير قابل للانحلال، وعسير، وصعب الصهر. والبوليمير الذي نحصل عليه من الاصطناع له هذا الشكل. بعض مشتقاته ذات السلاسل الجانبيّة المُناسبة قابلة للانحلال.

2.3.3. الخواص الحراريّة

يُبدي PPV استقراراً حراريّاً أعلى من البوليميرات الأخرى المتعلّقة به. يلخّص الجدول (3-3) درجات حرارة التدهور الحراري لبعض البوليميرات المترافقة من النمط π. يُظهر القياس الوزني الحراري أنّ بداية التدهور عند PPV تظهر عند 500 درجة مئويّة. ويتوافق هذا مع تجارب توضيع الأبخرة[24].

يوحي قياس المطيافيّة الكتليّة في المكان أنّه في المجال من 500 إلى 600 درجة مئويّة تنطلق نواتج التدهور التي تحتوي على كسارة التولوين أو الكزيلين.

باستعمال البلمرة الجذريّة بانتقال الذرّات يمكن الحصول على بوليميرات مشتركة كتليّة التعاقب مكوّنة من كتل PPV و كتل بولي(ميثيل ميتاكريلات) (PMMA). يمكن تحسين الاستقرار الحراري تحسيناً طفيفاً مقارنةً بمشتقّات PPV الخالص بإدخال كتل PMMA[25]. إنّ بدء التدهور الحراري يكون عند حوالى 200 درجة مئويّة.

عند درجات تزيد على 800 درجة مئويّة يمكن تحويل PPV إلى غرافيت[73,72]. أمّا الموصليّة الكهربائيّة لبوليمير PPV المحلّل حراريّاً عند 3000 درجة مئويّة فتتأثّر كثيراً بالشدّ. وعند الإشابة بثالث أوكسيد الكبريت يمكن الوصول إلى موصليّة مقدارها $10^5\,\mathrm{S\,cm^{-1}}$، وتمكن الموازنة بين هذا والغرافيت عالي التوجّه المحلّل حراريّاً أو الغرافيت الطبيعي. وتشير دراسة أخرى[74]، يجري فيها تحليل حراري حتّى 1700 درجة مئويّة لبوليمير PPV وبوليميرات أخرى متعلّقة به، إلى موصليّة كهربائيّة مقدارها $0.26\ 10^3\,\mathrm{S\,cm^{-1}}$. ولكن تبقى الموصليّة الكهربائيّة للغرافيت الذي نحصل عليه من بولي (1،4-فينيلين إثينيلين) أعلى، وتحديداً $0.80\ 10^3\,\mathrm{S\,cm^{-1}}$.

3.3.3. الخواص الكهربائيّة

نظريّاً، ينبغي أن يُظهِر PPV بنية مترافقة من النمط π مثاليّة للتطبيقات الإلكترونيّة. ولكن لا يمكن تحقيق ذلك من الناحية العمليّة. فالعيوب المُشبعة تقطع البنية المترافقة من النمط π، ومن ثَمّ طول الترافق. ومن ناحية أخرى يمكن لكسارة الإثينيلين، عوضاً عن كسارة الفينيلين، أن تؤدي دور أفخاخ لحوامل الشحنة. تمكن محاصرة الشحنات أن تقع سواء كان الفخّ في حالة مشعّة أو غير مشعّة. في الحقيقة، هناك نوعان من العيوب [75] :

1. العيوب البنيويّة،
2. والعيوب الكيميائيّة.

تتضمّن العيوب البنيويّة، حدود الحبيبات، والعيوب البلّوريّة، وعيوب نهايات السلاسل، والعيوب المؤكسدِة. وبالمُقابل يمكن إرجاع العيوب الكيميائيّة إلى الشوائب المُتضمّنة أثناء معالجة المادّة، أو في سلسلة البوليمير الرئيسة نفسها.

يمكن لمطيافيّة التألّق الضوئي والتألّق الكهربائي أن تُستعمل لتحديد مدى وجود الأفخاخ. وهناك تقنيات أخرى تشمل قياسات الشدّة والكمون، وقياسات كمون السعة، ومطيافيّة السعة الانتقاليّة، ومطيافيّة القبولية [76, 75] . وتحت شروط مناسبة يمكن تحديد طبيعة الفخ.

الجدول (3-3): درجات حرارة تدهور المركّبات المترافقة من النمط π

البوليمير	$T_g/^\circ C^a$	المراجع
پولي (أسيتيلين)	200	24
بوليمير PPV المؤسّس على 2،5-ثنائي سيانو -1،4-فينيلين ڤينيلين	304	52
پولي (p-كزيلين)	420	24
پولي (p-فينيلين)	450	24
پولي (p-فينيلين ڤينيلين)	500	24
الأوليغوميرات		
2- هكزاديسيل أوكسي -5-ميثوكسي بنزين -1،4-بيس -(4-ثنائي ميثيل أمينو فينيلين ڤينيلين)	200	71
1،4-بيس -(2-ميثيل ستيريل)-بنزين	200	71
بنزين -1،4-بيس -(2- فينيلين ڤينيلين)	300	71

[a] عند بدء التدهور

4.3.3. الخواص البصريّة

إنّ PPV بوليمير متألّق بالفَلْورة أصفر لامع. أمّا نقاط الإصدار الأعظمي فتقع في مجال الأصفر–الأخضر من الطيف المرئي، عند 551 nm و 520 nm. لقد جرى اكتشاف التألّق الكهربائي لبوليمير PPV عام 1990 [77]. ولأنّ PPV يتمتّع بقدرات نقل ثقوب جيّدة ضمن مجموعة البوليميرات الموصلة كهربائيّاً، فقد جرى استعماله ليس فقط بصفته طبقة مُصدِرة للضوء بل أيضاً بصفته ناقلاً للثقوب في التجهيزات المتألّقة كهربائياً [78].

يُبدي طيف التألّق الضوئي لبوليمير MEH-PPV قيمة أعظميّة عند 640 nm [79] تنزاح هذه القيمة نحو الأحمر مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة الحراريّة. ولكنّ إصدار التألّق الضوئي لـــ MEH-PPV وخليط من الأغشية مع 2-(4-بيفنيليل)-5-(4-ترت-بوتيل فينيل)-1،3،4-أوكساديازول يصبح منزاحاً نحو الأزرق مع ارتفاع درجة الحرارة [80].

في حالة PPV، يُلاحظ انزياح في القيمة العظمى لطيف التألّق الضوئي نحو الأحمر مع ازدياد الضغط الساكن [81]. وإضافة إلى ذلك تنخفض شدّة القمّة الرئيسيّة.

وتصبح هذه الظاهرة أكثر وضوحاً مع ازدياد ضغط المفاعيل المتبادلة بين السلاسل البوليميريّة. فالبنيّة تسعى لأن تصبح أكثر استواء، والطول المترافق يصبح أطول.

4.3. الإضافات الخاصّة

1.4.3. الشوائب

تؤدّي الإشابةُ إلى إيجاد تعديلات بنيويّة وإلكترونيّة في سلسلة البوليمير الرئيسة. وعادة تؤدّي الإشابة إلى تحسين الموصليّة الكهربائيّة.

يمكن تحقيق الإشابة، ببدء تفاعلات أكسدة أو إرجاع في السلسلة الرئيسة للبوليمير. تسمّى الأكسدة إشابة من النوع p، ويسمّى الإرجاع إشابة من النوع n.

تتألّف الإشابة بالأصبغة من إضافة صباغ متألّق فَلْوريّاً إلى البوليمير [82]. لا يبقى التناظر بين الإلكترونات والثقوب قائماً في بوليمير PPV المشوب. وهذا ما يفسّر الاختلاف في حراك الإلكترونات والثقوب داخل السلسلة في PPV [83]. نجد سرداً بالشوائب وطرائق الإشابة في الجدول (3–4).

1.1.4.3. الإشابة التفاعلية

يؤدّي خماسي فلوريد الزرنيخ إلى توسّع السلسلة بتفاعل فريدل –كرافتس، وتشبيك تصالبي في بوليمير PPV [84]. وتتحقّق الموصليّة الكهربائيّة بآليّة قفز متغيّر المدى.

يتبيّن التعديل بتقنيات الأشعّة تحت الحمراء، إذ تبزغ قطاعات جديدة، يمكن إرجاع هذا مثلاً إلى تكوّن بنى شبه كينونيّة quinoid [85].

الجدول (3-4): الشوائب وطرائق الإشابة في حالة بوليمير (p-فينيلين ڤينيلين)

المركّب	المراجع
خماسي فلوريد الزرنيخ	84
اليود	85
كلوريد الحديد	85
الكومارين	86
4-(ثنائي سيانو ميثيلين)-2-ميثيل-6-(4-(ثنائي ميثيل أمينو-ستيريل)-4H-بيران	87
2-(4-بيفينيليل)-5-(4-ترت-بوتيل فينيل)-1،3،4-أوكساديازول	80
رباعي-n-بوتيل أمونيوم رباعي فلوروبورات	78
نقل أبخرة الصباغ	82

2.1.4.3. الإشابة بالصباغ

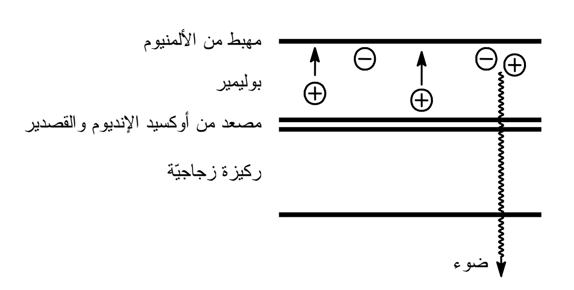
لمّا كان PPV غير قابل للانحلال كان من غير الممكن إشابته بالأصبغة باستعمال طرائق المحاليل. نقل الأبخرة هو طريقة إشابة بالأصبغة، حيث يجري إقحام جزيئات الصباغ في البوليمير بواسطة الطور الغازي في الخلاء [82]. إلى جانب صنع تجهيزات كهرضوئيّة، فقد جرى استعمال طريقة نقل الأبخرة في مجال الذواكر البصريّة، وأدلّة الموجة.

5.3. تطبيقات

إنّ بوليميرات PPV هي بوليميرات مترافقة من النمط π، مهمّة في التجهيزات الإلكترونيّة وتلك المتألقة ضوئياً.

1.5.3. التجهيزات المتألّقة كهربائيّاً

يجري أساساً بناء التجهيزات المُصدِرة للضوء البسيطة تبعاً للمبدأ المبيّن في الشكل (3-11). يشير المخطّط في الشكل (3-11) إلى ديود مُصدِرٍ للضوء، وهو الأكثر شيوعاً. ولكن لقد جرى أيضاً وصف ترانزيستورات عضويّة مُصدرة للضوء[88]، وترانزيستورات عضويّة ذات مفعول حقلي[89] مؤسّسة على مواد من PPV. نشرح فيما يلي المبدأ الأساسي في الديود المُصدِر للضوء.



الشكل (3-11): العناصر الأساسيّة في تجهيزة مُصدِرة للضوء

عند تطبيق فرق كمون بين المسريين، تُحقن في البوليمير الشحنات السالبة من المهبط، والشحنات الموجبة من المصعد. وعندما تلتحم الشحنات تنتقل طاقتها إلى البوليمير فتتكوّن بذلك مواقع واحديّة أو ثلاثيّة. المواقع الواحديّة تُماثل تلك التي تتكوّن في حالة التألّق الضوئي. التألُّق الضوئي يحدث بإثارة من الحالة المستقرّة يتبعها تألّق فَلْوَري. لذلك فإنّ عمليّة إصدار الضوء بالشحنات تتبع الطريق ذاتها للآليّة التي تحدث في التألّق الضوئي. وعادة لا تمتلك المواقع الثلاثيّة، التي تتكوّن إلى جانب المواقع الواحديّة، طاقة كافية لإصدار الضوء في المجال المرئي. لهذا السبب، يتركّز تطوير المادّة على تحسين عائد المراحل الواحديّة. عموماً، تتحسّن كفاءة الإصدار الضوئي باستعمال بوليمير عالي الألفة الإلكترونية مع مهبط ذي طاقة تحرّر منخفضة.

إنّ الغشاء البوليميريّ من الرّقة بحيث يمكن أن تقع شدّة الحقل الكهربائي في مجال يزيد عن 10^5 ڤولطامتر، أمّا الكفاءة الكموميّة، التي يُعبّر عنها بنسبة عدد الفوتونات، إلى عدد الإلكترونات المحقونة، فهي في المجال من 0.1 إلى 5 في المئة. كفاءة الإضاءة، وكفاءة الطاقة هما مؤشران آخران على الأداء.

تُبقى طبقة المصعد من أوكسيد الإنديوم والقصدير (ITO) رقيقة إلى حوالى 15 nm وذلك كي تسمح بمرور الضوء الصادر من البوليمير. أمّا المهبط فيُصنع من مادة ذات حاجز طاقة منخفض بالنسبة إلى إصدار الإلكترونات، مثل الألمنيوم أو الكالسيوم أو الباريوم.

لتحسين الاستقرار العملاني، تُستعمل في المهبط خلائط من معادن ذات طاقة تحرّر منخفضة مثل المغنزيوم والليثيوم، مع معادن أكثر استقراراً ذات طاقة تحرّر مرتفعة مثل الألمنيوم والفضّة[90]. وعلى الوجه الأبسط تتكوّن الطبقة البوليميريّة من طبقة منفردة. ولكن الأكثر شيوعاً هو بنى متعدّة الطبقات من بوليميرات مختلفة. تقليدياً، يجري بناء التجهيزات العضويّة المتعدّدة الطبقات بأسلوب متسلسل كما يلي:

1. يجري ترذيذ مسرى شفاف، عادة من أوكسيد الإنديوم والقصدير، تحت الخلاء على ركيزة زجاجيّة.
2. على الطبقة السابقة، يجري طلاء طبقة ناقلة للثقوب، مثل بولي (3،4-إيثيلين ثنائي أوكسي ثيوفين) (PEDOT).
3. ثُم يجري طلاء طبقة من بوليمير مُصدِر للضوء، مثل MEH-PPV، على الطبقة السابقة.
4. مسرى علوي، مثل الباريوم، يجري تبخيره حرارياً على الطبقة السابقة.
5. وأخيراً يجري توضيع طبقة حماية مثل الألمنيوم فوق الطبقة الأخيرة.

تؤدّي مراحل التصنيع المبيّنة فيما سبق إلى تجهيزة بوليميريّة مُصدِرة للضوء نموذجيّة، ذات البُنية الطبقية التالية :

زجاج/أوكسيد الإنديوم والقصدير/بوليمير PEDOT/بوليمير MEH-PPV/باريوم/ألمنيوم

يجري تطبيق البوليمير إمّا بالطلي الدوّامي أو بالطباعة بنفث الحبر، في حين يجري بناء المساري بالتوضيع تحت الخلاء أو الترذيذ. في إجرائيّة التصنيع المتسلسلة هذه نحتاج إلى سيرورات مبلّلة وسيرورات جافّة معاً.

لتخفيض عدد الطبقات المتتالية التي ينبغي توضيعها واحدة إثر أخرى، يمكن تصنيع التجهيزات من جزأين منفصلين، يجري تكوين كلّ جزء على ركيزة ذات طبقات وظيفيّة مختلفة. يمكن التغلّب على الصعوبات الناشئة من مُكاملة السيرورات المبلّلة والجافّة، ومن

ثَمّ خفض تكاليف التصنيع بتصنيع الطبقات المحدّدة على كلّ ركيزة قبل تجميع الجزأين لتكوين تجهيزات أنصاف النواقل العضويّة أو الدارات. في المرحلة الأخيرة، يمكن تجميع الجزأين لتكوين التجهيزة النهائيّة. تجري محاذاة الجزأين على نحو دائم بتفاعل تصليد حراري [91].

ستزوّدنا هذه الطريقة التجميعيّة في النهاية بالمرونة الناتجة من تنويع إمكانات تجميع التجهيزة النهائيّة. فمثلاً، إذا جرى إنتاج خمسة أجزاء أولى مختلفة، وخمسة أجزاء ثانية مختلفة، أمكن تصنيع خمسة وعشرين تكويناً لتجهيزات مختلفة [91].

يمكن تصنيع تجهيزات الأغشية الرقيقة بتقنيّة التوضيع بالتهجير الكهربائي (Electrophoretic deposition) [92]. في طريقة التوضيع بالتهجير الكهربائي يجري تطبيق المواد كجسيمات غرويّة في لا مذيب. بتعريض الجسيمات لقوّة تهجير كهربائية يتكوّن غشاء نانويّ البنية، ثمّ يجري تجفيف الغشاء تحت شروط لا مذيب للمحافظة على البنية.

يمكن أن تتلف التجهيزة إذا بقيت في الطبقة بعض مخلّفات المذيبات، أو غيرها من الشوائب مثل المونوميرات أو البوليميرات الطليعيّة. تمكن إزالة هذه الشوائب باستخلاصها مستعملين موائع فائقة الحرج، وذلك بين خطوات المعالجة كلّ على حِدَتِها. وعندما يكون بالإمكان إجراء المعالجة في شروط درجة حرارة منخفضة وضغط منخفض نسبيّاً، تمكن إزالة الشوائب من دون إحداث تغييرات كيميائيّة فيزيائيّة في الطبقة [93]. فمثلاً، لمّا كانت الدرجة الفائقة الحرجة للإيثانول هي 241 درجة مئوية تحت ضغط 6.1 MPa، يمكن إجراء عمليّة التنظيف في درجة حرارة 260 درجة مئويّة تحت ضغط 8.0 MPa. ولكن مع ثاني أوكسيد الكربون يمكن استعمال درجة حرارة 80 درجة مئويّة تحت ضغط 15 MPa.

جرى صنع تجهيزات متألّقة كهربائيّاً بالأزرق الساطع باستعمال بوليمير (9،9-ثنائي أوكتيل فلورين) (POF) بصفته طبقة مُصدِرة، وبوليمير PPV بصفته طبقة ناقلة للثقوب، ورباعي-n-بوتيل أمونيوم رباعي فلوروبورات بصفته شائباً، وخليطة الليثيوم–ألمنيوم بصفتها مسرى مهبطياً [78].

لقد جرى تحضير بوليمير PPV معدّل ذي زمر كاربازول وأوكساديازول متدلّية، وذلك بالبلمرة المباشرة لمونوميرات α،α-ثنائي برومو-p-كزيلين الموافقة [94].

جرت بعد ذلك إشابة هذه البوليميرات باستعمال 4-(ثنائي سيانو ميثيلين)-2-ميثيل-6-(4-ثنائي ميثيل أمينو-ستيريل)-4H-بيران (DCM). لقد نتج التألّق الضوئي بمعظمه من الشوائب. وتحديداً، أشارت الأطياف البصريّة إلى إمكان حدوث انتقال للطاقة وفق فورستر من البوليميرات المعدّلة إلى الشوائب، مما يؤدّي إلى حدوث إصدار ضوئي [87].

يمكن، بمعالجة تحت الخلاء، نثر أصبغة وظيفيّة في PPV الخالص. يمكن تغيير لون PPV من الأصفر إلى الأخضر بصباغ أزرق، 1،4-(N،N'-ثنائي إيثيل أمينو) أنثراكينون. وبعد ذلك يمكن تغيير اللّون المتألّق فلورياً لــPPV من الأخضر إلى الأحمر بالإشابة بــ DCM. الإشابة وفق نموذج باستعمال DCM تؤدي إلى وسط متألّق متعدّد الألوان [95]. في البوليميرات المشتركة المتناوبة التي تحمل وحدة m-فينيلين ڤينيلين ووحدة p-فينيلين ڤينيلين، تكون وحدة m-فينيلين ڤينيلين هي سبب إصدار اللون الأخضر [96].

لقد جرى تصنيع تجهيزات مُصدرة للضوء الأخضر متعدّدة الطبقات من بوليمير (N-ڤينيل كاربازول) و 2-(4-بيفنيليل)-5-(4-ترت-بوتيل فينيل)-1،3،4-أوكساديازول. في هذه التجهيزات يتعلّق التألّق الكهربائي تعلّقاً كبيراً بثخانة طبقة PPV. ويتعلّق الأداء بقوّة بالبنية البوليميريّة، التي يمكن توليفها بإقحام زمر جانبيّة ومونوميرات مشتركة. في البوليميرات ذات الزمر الجانبيّة الضخمة، تنخفض التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات، مما ينعكس في تحسّن الأداء [98,97].

ولكن، هنالك طول أمثلي للسلاسل الجانبيّة [99]. إذ يمكن للسلسل الجانبيّة الطويلة أن تتراكب أو أن تنثني على نفسها في محاولة للتبلور. لهذا السبب يمكن إنقاص المسافة ما بين الجزيئيّة مرّة أخرى في بعض المناطق على طول السلسلة الجانبيّة.

يمكن حذف التفاعلات ما بين السلاسل بمزج MEH-PPV بمقدار صغير من بوليمير خامل. كما يمكن بطريقة أخرى تخفيف التفاعلات ما بين السلاسل بتثبيت الوحدات إلى حدٍّ ما اعتماداً على التشابك المتصالب [100]. وبالمقابل، ففي أنواع PPV القادرة على تحقيق تشابك متصالب ضوئي أو حراري ينخفض الأداء بسبب وجود جذور متبقيّة في المادّة [101].

يُبدي بوليمير PPV المعدّل بالسيلكون مع PEDOT تألّقاً كهربائياً أعظميّاً حول 550 nm [102] إنّ مقدار انفصال الطور بين الحوامل اللونيّة المختلفة هو عامل مهم في مدى فعاليّة التجهيزة. ففي خلائط الحوامل اللونيّة المتعدّدة المركّبات، يُعتبر PPV المعدّل بالسيليكون عالي انفصال الطور. إنّ انفصال الطور الشديد، والمورفولوجيا الناتجة من ذلك يمنعان انتقال الطاقة بشكل فعّال.

تُظهر المواد المركّبة النانويّة الهجينة من MEH-PPV والصلصال، المحضّرة بالبلمرة في المكان لصلصال مونموريونيت المعدّل عضوياً، شدّة تيّار أعلى وفرق كمون أخفض عند الإشعال[103]. بالتحكّم بنسبة المونوميرات الطليعيّة إلى المونموريونيت، يمكن الحصول على مواد مركّبة نانويّة مقشّرة. في البنى المتداخلة، يجرى مجرّد إقحام للسلاسل البوليميريّة في الفراغات ما بين طبقات المونموريونيت. ولكن في البنى المقشّرة، لا تعود الفراغات النانويّة الثنائية البُعد موجودة.

يشير التداخل هنا إلى تضمين جزيئات بين الطبقات، أمّا التقشّر فيشير إلى فصل الطبقات. وبكلمات أخرى، في البنى المتداخلة يحوي الصلصالُ السلاسلَ البوليميريّة المتداخلة كالشطائر، أمّا في المواد المركّبة النانويّة المقشّرة، فتكون الطبقات المنفردة منفصلة، وموزّعة بأسلوب منتظم إلى حدٍّ ما في حاضنة بوليميريّة. لقد جرت دراسة هذا الصف من المواد على نحو واسع بسبب خواصه الفريدة[104]. يلخّص الجدول (3-5) فعاليّة التجهيزات المتألّقة كهربائياً المتعلّقة ببوليمير PPV.

يمكن تصنيع الطبقات المتألّقة من نموذج باستعمال طريقة نفث الحبر[105]. يجري استعمال تركيبة لزوجتها من 0.002 إلى 0.004 Pa s وتوتّرها السطحي في المجال 0.025 إلى 0.040 $\mathrm{N\,m^{-1}}$ في آلة طباعة نافثة للحبر.

تحتوي الأحبار البوليميريّة المتألّقة كهربائياً والقابلة للطباعة بالمنخل على تنوّع كبير من الإضافات تفيد في التحكّم بلزوجة الحبر البوليميري المتألّق كهربائياً، ولتخفيض معدّل تبخر المذيب، ولتحسين اتساق الحبر وزمن عمله[106].

إضافة إلى ذلك، يمكن للإضافات أن تحسّن حقن الشحنات، وفعاليّة طاقة التجهيزات المُصدرة للضوء المصنوعة من الحبر البوليميري المتألّق كهربائياً القابل للطباعة بالمنخل. يبيّن الجدول (3-6) تركيبة حبر بوليميري متألّق كهربائياً.

تتكوّن التجهيزة من أربع طبقات : ركيزة، ومسرى شفّاف، وحبر بوليميري، ومسرى علوي. تجري طباعة الحبر المتألّق كهربائياً بالمنخل باستعمل مرورات متعدّدة لنحصل على غشاء جاف تتراوح سماكته بين 100 نانومتر و 1 ميكرون.

الجدول (3-5): فعاليّة التجهيزات المتألّقة كهربائياً المرتبطة ببوليمير PPV

بنية التجهيزة	lm/W	المراجع
MEH-PPV DEN-PPV	0.12	107
BDMO-PPV	0.13	108
ITO/MEH-PPV/LiF/Al	0.42	109
EHDVP-PPV [a]	0.73	110
BDMO-PPV مركّب فينيلين إثينيلين	1.2	108
DMOS-PPV-co-DMOS-PPDFV [b]	1.31	111
ITO/PEDOT/MEH-PPV:PF [c]/Ba/Al	1.8	112
MEH-PPV PF [c]	1.83	113
MEH-PPV	3	114
2-بوتيل -5-(2- إيثيل-هكسيل)-PPV	5.6	115
POF المشوب بـــMEH-PPV	8	116

[a] PPV مع زمرة جانبيّة (2،2-ثنائي فينيل ڤينيل) فينيل

[b] PPV المُفَلوَر

[c] بولي(ألكيفلورين)

الجدول (3-6): حبر بوليميري متألّق كهربائياً [106]

المركّبة	$[mg\,g^{-1}]^a$
MEH-PPV	12
بوليمير(أوكسيد الإيثيلين)	4
رباعي-n-بوتيل أمونيوم رباعي فلوروبورات	1.3
كلور البنزين	

[a] $mg\,g^{-1}$ كلور البنزين.

لأنّ المادّة تُنْفَثُ وتنتشر، في طريقة نفث الحبر، فإذا كانت المسافة بين السطح المطلي وفوهة رأس نفث الحبر ليست مناسبة، يمكن أن تقع المشكلة المعروفة باسم المنحني الطائر، التي فيها يمكن أن تسقط قطرة في غير الموقع المقصود. للتغلّب على هذا السلوك غير المرغوب، فقد جرى بناء جهاز تصنيع أغشية رقيقة مُحسّن [117].

إنّ وحدات الطلاء في هذا الجهاز مزوّدة بآلية امتصاص راجع. يمكن في آن واحد وبإنتاجيّة عالية تكوين ثلاث طبقات متألّقة مُصدِرة للألوان الأحمر، والأخضر، والأزرق. ومن الممكن تحقيق طلاء على شكل شريط بدون فجوات في سطر بعرض نقطة بكسل واحدة، وهذا ما يجعل الإنتاجيّة عالية جدّاً.

2.5.3. التجهيزات الفوتوڤولطائيّة

يمكن تصنيف التجهيزات الفوتوڤولطائيّة في نوعين [118]:

- النوع المتجدّد الذي يحوّل الضوء إلى طاقة كهربائيّة من دون أن يترك وراءه أي تغيّر كيميائي. تنتقل الإلكترونات الحاملة للتيار إلى المصعد والدارة الخارجيّة، وتنتقل الثقوب إلى المهبط حيث تجري أكسدتها بالإلكترونات من الدارة الخارجيّة.
- في نوع التركيب الضوئي، يوجد نظاما أكسدة وإرجاع، أحدهما يتفاعل مع الثقوب على سطح المسرى، والآخر يتفاعل مع الإلكترونات الداخلة من المسرى المقابل. فمثلاً، يتأكسد الماء إلى أوكسجين عند المصعد الضوئي، ويُرجَع إلى هيدروجين عند المهبط.

نحن نتعامل هنا مع النوع المتجدّد. لقد جرى تطوير الخلايا الفوتوڤولطائيّة أوّلاً في الخمسينات من القرن الماضي على شكل وصلات p-n من مواد لا عضويّة. ومنذئذ جرى صنع أنواع واسعة التنوع من الخلايا باستعمال وصلات مثليّة، ووصلات متباينة، وبنى ترادفيّة بمواد لاعضويّة، أكثرها شيوعاً هو السيليكون. تحوّل هذه التجهيزات الإشعاع الشمسي مباشرة إلى طاقة كهربائيّة [119].

تتمتّع الخلايا الشمسيّة العضويّة بعدّة ميّزات محتملة مقارنةً بالخلايا الشمسيّة اللاعضويّة التقليديّة، تشمل هذه الميّزات خفّة الوزن، والمرونة، وإمكانيّة التصنيع الزهيد الثمن لمساحات واسعة باستعمال تقانيات الطباعة [120]. ولكن ما زال هناك نقص في كلّ

من كفاءة تحويل الطاقة، والاستقرار الطويل الأمد، وهو أمر مطلوب في تجهيزات التطبيقات العمليّة.

تعتمد كفاءة التجهيزات الفوتوفولطائيّة على أمرين : توليد الشحنات المُحرّض ضوئيّاً، الذي يعتمد كفاءة انتقال الإلكترونات، وعلى نقل الشحنات التي تولّدها المساري، أي حراك حوامل الشحنات. يجب تحقيق هذين المطلبين في آن واحد معاً. يمكن إنشاء ترتيب بنيوي لمواد التجهيزة بهدف تحسين المطلبين معاً في منطقة مجهريّة كلٍّ على حِدَتِه.

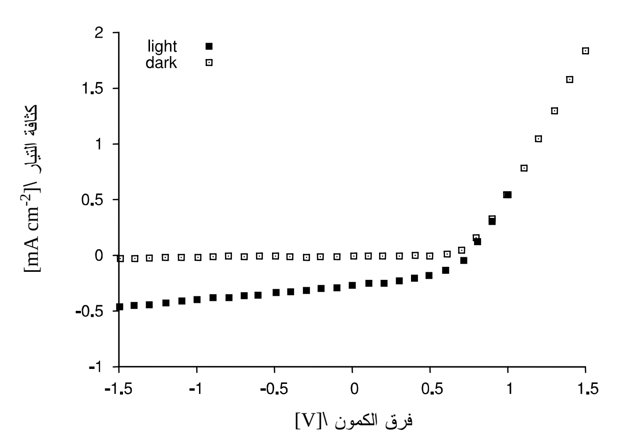
في علم أنصاف النواقل يشير التعبير "وصلة متباينة" (Heterojunction) إلى وصلة بين طبقات من مواد ذات خواص كهربائيّة مختلفة، مثل القطاعات الممنوعة. لقد جرى إدخل التعبير "وصلة متباينة كتليّة" في أنصاف النواقل العضويّة ليدلّ على مادّة مركّبة بوليميريّة ذات طور منفصل مجهرياً، بشبكة متداخلة مثلاً. تتميّز هذه المواد بمساحة سطح بيني عالية.

وكما هو شائع في أنصاف النواقل، يجب أن تتوفّر في المادة أو المادّة المركّبة خواص مانح للإلكترونات ومتقبّلٍ لها في آن معاً. يؤدّي في التجهيزات الفوتوفولطائيّة، الامتصاص الضوئي إلى انفصال الشحنات الكهربائية التي تتدفّق إلى المساري، وتؤدي إلى نشوء فرق في الكمون الكهربائي.

تنشأ في المنطقة الانتقاليّة بين الطبقة الفعّالة ضوئياً والمسرى مقاومة محسوسة ضد عبور حامل الشحنة، يمكن إرجاع هذه المقاومة إلى التفاعل بين المسرى المعدني والطبقة العضويّة الفعّالة ضوئياً. لذلك، إذا أمكن حذف هذه التأثيرات غير المباشرة، عندها يكون من المتوقّع تحسين عبور الشحنات، ومن ثَمّ زيادة الكفاءة، وذلك شريطة بقاء بقيّة الشروط على حالها. بوضع طبقة انتقاليّة عازلة يمكن إلى حدٍّ كبير إيقاف هذه التفاعلات غير المباشرة بين الطبقة العضويّة الفعّالة ضوئياً والمسرى. ولكن ينبغي ألاّ تزيد ثخانة هذه الطبقة العازلة على 5 nm، وذلك كي لا تعيق المقاومة الكهربائيّة لهذه الطبقة الانتقاليّة الانتقال الأسهل لحوامل الشحنات بين الطبقة الفعّالة ضوئياً والمسرى[121]. ولقد جرى البرهان على تحسّن الكفاءة في تجهيزات ذات طبقة انتقاليّة صُنِعَتْ من فلوريد الليثيوم بطريقة توضيع الأبخرة.

إنّ أكثر المواد البوليميريّة المانحة للإلكترونات شيوعاً هي PPV وبوليميرات الألكيل ثيوفين. أمّا المواد البوليميريّة المتقبّلة للإلكترونات فهي بوليميرات PPV المُستبدَل فيها سيانو، وبولي (p-بيريديل فينيلين). هنالك أيضاً متقبّلات إلكترونات منخفضة الوزن الجزيئي، تضم الفولرينات ومشتقّات البيريلين، مثل رباعي بنزيل بيريلين-3،4،9،10-رباعي كربوكسيلات [122].

لقد تلقّت التجهيزات الفوتوفولطائيّة المبنية على أساس بوليميرات مترافقة اهتماماً كبيراً [55]. ولقد جرت دراسة التجهيزات الأكثر شيوعاً المؤسّسة على MEH-PPV. وتحت شروط مؤاتية، جرى تحقيق نماذج مخبريّة بكفاءة تحويل طاقة تعادل 3 في المئة. ولقد وُجِدَ أنّ خلائط من بوليميرات مترافقة مع الفولرينات مناسبة للتجهيزات الفوتوفولطائيّة. ينجم المفعول الفوتوفولطائي عن انتقال إلكترونات محرّض ضوئياً من البوليميرات المترافقة إلى الفولرينات. يُبيّن الشكل (3-12) رسماً بيانيّاً لشدّة التيار بدلالة فرق الكمون في حالة خليّة فوتوفولطائيّة على أساس الفولرين وبولي (2-ميثوكسي-5-(3'،7'-ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)-1،4- فينيلين فينيلين) (MDMO-PPV).



الشكل (3-12): التيار بدلالة الكمون في خليّة فوتوفولطائيّة على أساس MDMO-PPV [55]

تُظهر التجهيزات ذات الأطوار المنفصلة أداءً فوتوفولطائيّاً مُحسّناً. يجري التحكّم بفصل الأطوار من خلال فصل المزائج في شبكات متداخلة. أثناء عمليّة الطلي الدوّامي، يكون مدى انفصال الطور عن حالة المزيج الجيّد، القائمة في الحالة السائلة، محدوداً بزمن

تبخّر المذيب المتطاير. وبعد التبخّر الكامل للمذيب تصبح أي إعادة للترتيب مستحيلة، وتتثبّت مورفولوجيا الخليطة في مكانها.

تتيح المعالجة الحراريّة للتجهيزة أن تعيد البوليميرات المستعملة ترتيبها في حالةٍ طاقتها أخفض. بهذه الطريقة، يمكن بناء الترادف الجزيئي المرغوب. من المعروف عن بعض بوليميرات الثيوفِن أنّها تتعنقد أثناء المعالجة، مما يؤدّي إلى تكوّن مناطق مرتّبة، يسهل فيها انتقال الشحنات. يتيح تعنقد البوليميرات في الخلائط تحسين انتقال الشحنات المتكوّنة عند الإضاءة إلى نقاط الاتصال، مخفّفاً بذلك احتمال إعادة انضمام الشحنات قبل استخلاصها[123]. ولقد جرى تصميم تجهيزات فوتوڤولطائيّة مرنة بطلاء أوكسيد الإنديوم والقصدير على أغشية پولي(إيثيلين ترِفتالات).

يمكن تبيان أثر المورفولوجيا، إذا جرى تصنيع المواد نفسها بالطريقة نفسها، ولكن باستعمال مذيب مختلف عند الطلي الدوّامي. فهناك فارق كبير في الأداء النهائي إذا جرى إنتاج خليّة فوتوڤولطائيّة من MDMO-PPV والفولرين من محلول التولوين أو من محلول الكلوروبنزين.

لقد جرى صنع تجهيزات فوتوڤولطائيّة على أساس PPV المشوب بـــ DCM[82]. يمتص DCM الضوء بأطوال موجات أطول من PPV. تستعمل صفائح زجاجيّة مع ITO بصفتها ركائز، وتستعمل طبقة بينيّة من PEDOT المشوب ببولي(حمض ستيرين السلفوني)، ثُمّ يُطبّق بوليمير PPV المشوب بـــDCM. وفي النهاية يجري توضيع المساري من الألمنيوم بالتبخير تحت الخلاء.

جرى اختبار التجهيزات باستعمال مصباح كزينون بوجود مرشّح AM1.5، $100\ \mathrm{mW\,cm^{-2}}$. ولقد ذُكر أنّ كثافة تيّار الدارة المقصورة في هذه التجهيزة بعينها يساوي $2.77\ \mu\mathrm{A\,cm^{-2}}$، وأنّ كمون الدارة المفتوحة يساوي $1.15\ \mathrm{V}$. أمّا كفاءة تحويل الطاقة فهي 0.00055 في المئة تحت إضاءة AM1.5 [82].

تتوضّع كِسَر البيفلورين متعامدة في قطع السبيرو. لذلك تكون السلاسل البوليميريّة الناتجة ملتوية، مما يقلّل من المفاعيل المتبادلة بين الجزيئات. وأكثر من ذلك فإنّ رصّ السلاسل البوليميريّة يكون أقلّ كثافة. ومن ناحية أخرى، فإنّ ازدياد صلابة السلاسل يرفع درجة حرارة الانتقال الزجاجي. إنّ درجة حرارة الانتقال الزجاجي لهذه البوليميرات تتراوح بين 170 و222 درجة مئويّة.

لهذا السبب فقد جرى اصطناع بوليمير پولي[3،6-بيس-(3،7-ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)-9،9-سبيروبيفلورينيل-2،7-ڤينيلين] ((OC10)2-spiro-PFV)، وغيره من البوليميرات المشتركة المتعلّقة به، واختبارها كتجهيزات فوتوڤولطائيّة[124]. تقع ثخانة الطبقة الفعّالة ضوئياً في المجال 70 – 75 nm، وجرى استعمال LiF/Al بصفته مسرى مهبطياً.

إنّ لنسبة تغذية البوليمير المشارك تأثيراً كبيراً على كفاءة تحويل الطاقة. فهي تزداد مع ازدياد المحتوى من MEH-PPV. ولقد جرى الحصول على كفاءة تحويل للطاقة أعظميّة مقدارها 1.30 في المئة في حالة بوليمير مشترك من (OC10)2-spiro-PFV و MEH-PPV بنسبة 50:50. ولكن وُجدت كفاءة تحويل للطاقة مقدارها 2.10 في المئة مع بوليمير MEH-PPV أصيل.

يؤدّي استعمال مواد ذات درجة حرارة تحوّل زجاجي أعلى إلى تحسين جوهري في الاستقرار الحراري للأداء الفوتوڤولطائي[125]. يُفسّر ذلك بالمورفولوجيا الضخمة الأكثر استقراراً لهذه المواد. يبيّن الجدول (3-7) درجات حرارة الانتقال الزجاجي لبوليميرات PPV.

الجدول (3 - 7) : درجات حرارة التحوّل الزجاجي لبوليميرات PPV

البوليمير	$T_g / ^\circ C$	المراجع
MDMO-PPV	45	125
MEH-PPV	68	56
M3EH-PPV	108	56
PPV مع سلسلة جانبيّة C_{10}	150	126
PPV معدّل بمونوميرات سبيروبيفلورِنيل	177	124

لقد تبيّن أنّ المعالجة الحراريّة في بوليمير MEH-PPV المعدّل بمركّب رباعي بنزيل پيريلين-3،4،9،10-رباعي كربوكسيلات تؤدّي إلى تكوّن شبكات بلّوريّة داخل البوليمير. وهذه الشبكة تحسّن تحسيناً كبيراً الكفاءة الكموميّة الخارجيّة، وكفاءة تحويل الطاقة[122].

إنّ ضمّ كِسارات الأوكساديازول، الفقيرة جدّاً بالإلكترونات في PPV/MEH-PPV بصفتها سلاسل جانبيّة يزيد معدّل تفكّك الإكسيتونات، ويعزّز انتقال الإلكترونات [127]. تتصل كِسَر الأوكساديازول بالسلسلة الرئيسة بواسطة روابط C_{10} ألكيل أوكسي، انظر الشكل (3-13). من المفترض أنّ معدّل تفكّك الإكسيتونات يتبع قانون تفكّك أسّي. إنّ مُعامل التفكّك τ (وهو وضوحاً العمر الوسطي) لــPPV/MEH-PPV المحتوي على الأوكساديازول يساوي 0.4 ns، في حين يساوي مُعامل التفكّك في MEH-PPV النقي 0.65 ns.

الشكل (3 - 13): وحدات أوكساديازول المستعملة لتحسين أداء الخلايا الشمسيّة [127]

لقد ذُكِرَ سابقاً أنّ وحدات الثيوفين تُظهِرُ خواص مانح جيّد، ولكنّ التجهيزات المبنيّة على أساس پولي (ثيوفين) تُبدي فرق كمون منخفض في الدارة المفتوحة. وبالمقابل، نرى أنّ تجهيزات الخلايا الشمسيّة المؤسّسة على بوليمير PPV تتمتّع بفرق كمون أعلى في الدارة المفتوحة. هذا السبب يجعلنا نفكّر في جمع كلتا الوحدتين البنيويتين في بوليمير [128,13]. بمثل هذه التركيبة يمكن تحقيق فرق كمون في الدارة المفتوحة قدره 900 mV، وكفاءة في تحويل الطاقة قدرها 1.2 في المئة.

باستعمال تقنيّة نفث الحبر، يمكن وضع شبكات مرتّبة إلى حدٍّ ما مكوّنة من مادّتين اثنتين على الأقل تتمتّعان بميل مختلف نحو الإلكترونات [129]. لقد جرت تجربة هذه الطريقة في حالة MEH-PPV وPPV مُستبدَل فيه سيانو.

يضمن وجود موادّ مستجيبة ضوئيّاً، ذات ميل مختلف نحو الإلكترونات جنباً إلى جنب، عمليّة فصل فعّالة للشحنات عند تكوّن الإكسيتونات في منطقة الاستجابة الضوئيّة وذلك عند تعرّض هذه الأخيرة للضوء. ويفضّل جعل ثخانة البقع أصغر ما يمكن وذلك لجعل طول الانتشار الجانبي أصغرياً. المقصود هنا هو المسافة التي ينبغي أن يقطعها حامل الشحنة قبل أن يجري التقاطه في منطقة ذات ميل عالٍ أو منخفضٍ للإلكترونات. إنّ التوزّع الفراغي للمواد المختلفة يحسّن فعاليّة التجهيزة.

إنّ التجهيزات الفوتوڤولطائيّة حسّاسة عموماً للأوكسجين الجوّي والرطوبة، مما يُنقص زمن خدمتها. ولقد جرى البرهان على أنّ تغليف الخلايا الشمسيّة المبنيّة على أساس MDMO-PPV ببولي (إيثيلين نفتالات) (PEN) يزيد عمر خدمتها من عدّة ساعات إلى ما يزيد على أربعة أشهر [130]. وعموماً يُستعمل PEN بصفته مادّة حاجزة فائقة.

3.5.3. الألياف النانويّة من بوليمير (p-فينيلين ڤينيلين)

يمكن اصطناع ألياف نانويّة من PPV بغزلٍ كهربائي (Electrospinning) لبوليمير طليعي لــPPV في محلول كحولي. يستعمل الغزل الكهربائي شحنة كهربائيّة لتكوين ألياف رفيعة. يُشبه الغزلُ الكهربائي البخَّ الكهربائي (Electrospraying). يُنفَثُ محلولٌ بوليميري من خلال إبرة رفيعة مشحونة كهربائياً. تجعل الشحنات الكهربائيّة القُطَيْرة تمتطّ، وإذا كانت لزوجة القطيرة مرتفعة بقدر كاف، لا تنتثر القطرات كما في تقنيّة البخ الكهربائي، بل يتكوّن دفقٌ سائل. يُطبّق فرق كمون من مرتبة 10 kV. وبعد معالجة حراريّة عند 180 درجة مئويّة يتحول بوليمير PPV الطليعي إلى ألياف PPV.

يمكن التحكّم بالمورفولوجيا باستعمال بولي(كحول ڤينيل) PVA/بوليميرات طليعيّة لبوليمير PPV[132,131]. يمكن توصيف مورفولوجيا الألياف باستعمال مجهر ماسح إلكتروني، أو مجهر فَلوَري. مقارنةً بالمادّة الكتلية يُبدي طيف التألّق الفلوري للألياف النانويّة من PPV/PVA، ومن الألياف النانويّة المركّبة المصنوعة من PPV/MEH-PPV، انزياحاً محسوساً نحو الأزرق، كما تكون شدّة تألّقه الفلوري أعلى، وكمونه الضوئي السطحي أعلى[133,132].

إذن، يمكن اصطناع ألياف نانوّية ذات تألّق فلوري من الأخضر المصفَر حتى الأزرق. للألياف النانويّة تطبيقات محتملة في التجهيزات الإلكترونيّة والبصريّة.

4.5.3. الأنابيب النانويّة من بوليمير (p-فينيلين ڤينيلين)

تُظهر الأنابيب النانويّة من PPV أزمنة تحلّل تألّقٍ فلوريٍّ مختلفة اختلافاً ملحوظاً مقارنةً بالعيّنات المُجملة Bulk[6].

تقع الأنابيب النانويّة الكربونيّة موقع الاهتمام بصفتها مدافع إلكترونيّة محتملة في شاشات العرض الرقيقة [6] وتُبدي الأنابيب النانويّة الكربونيّة العديد من الخواص المرغوبة لتحسين إصدار الحقل فهي تتمتّع بما يلي:

- موصليّة كهربائيّة وحراريّة جيّدتان،
- مقاومة ميكانيكيّة جيّدة،
- نسبةٌ بُعديّة مرتفعة،
- وطاقة تحرّر منخفضة إلى حدٍّ مقبول.

ولقد جرى استعمال أنابيب نانويّة مكربنة غرافيتيّاً من PPV محضّرة في غشاء ألومينا، بدلاً من أنابيب نانويّة كربونيّة. جرى بعد ذلك استعمال هذه الأنابيب النانويّة بعد تضمينها جسيمات نانويّة من الذهب في تصنيع تجهيزات مُصدِرة للحقل [134].

إنّ أداء هذه التجهيزات مماثل إذا لم نقل أنّه أفضل من أداء مثيلاتها المؤسّسة على أساس أنابيب نانويّة كربونيّة. ونجد انخفاضاً ملموساً في طاقة التحرّر وحقل الإشعال بسبب وجود جسيمات الذهب النانويّة. وكذلك فقد تضاعف مُعامل تضخيم الحقل مرّتين بسبب تضمين جسيمات الذهب النانويّة.

5.5.3. **المُحسِّات**

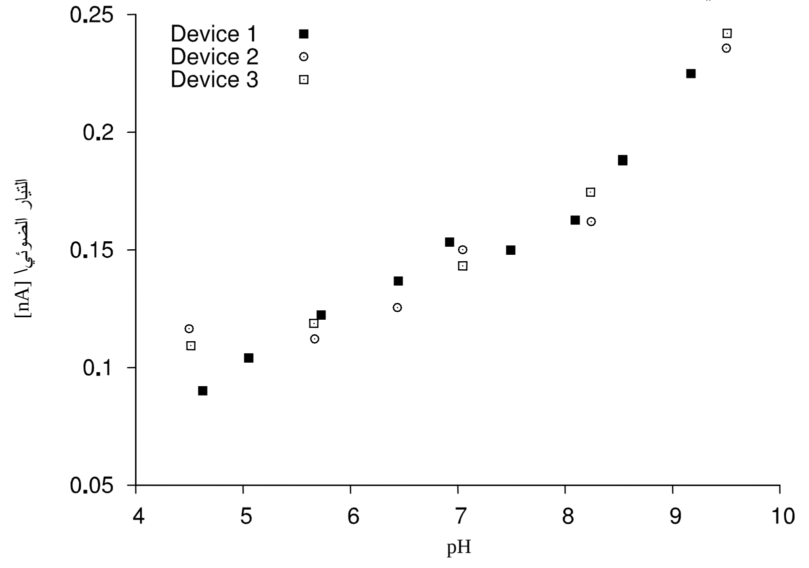
1.5.5.3. **مُحسِّات الحموضة pH**

لقد جرت الإشارة إلى موصل ضوئي حسّاس للـــ pH على أساس PPV [135]. يعتبر كشف التغيرات الموضعية في مقدار الـــ pH باستعمال محسّات صغيرة الحجم محطّ اهتمام خاصّ في تطبيقات طبيّة، وحيويّة، وبيئيّة متنوّعة. لقد لوحظت زيادة في التيار العاتم، والتيار الضوئي عند تعريض صفائح رقيقة $25-30$ nm من PPV لمحاليل مائية. إنّ تغيّر التيّار الضوئي تابعٌ لقيمة pH.

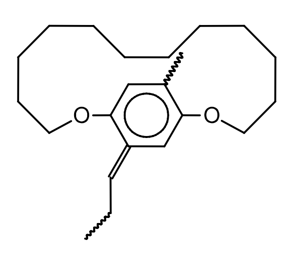
ولقد لوحظت تبعيّة خطيّة إلى حدٍّ ما للتيار الضوئي بدلالة الـــ pH في المجال من 4.5 إلى 9.5. التيّار العاتم هو من مرتبة 10^{-14} A، بعد الإنارة يرتفع التيّار بحدّة ويستقرّ بعد مرور 10 إلى 100 ثانية، ويكون التيّار الضوئي من مرتبة النانو أمبير. النتائج عكوسة وقابلة للتكرار. يبيّن الشكل (3-14) تبعية التيّار لقيمة الـــ pH.

2.5.5.3. مُحِسّات الغاز

إنّ بوليمير BDA-PPV، وهو نوع جسريٌّ من PPV، مناسبٌ للاستعمال في نظام مسارٍ متداخلة، انظر الشكل (3-17)، وذلك للكشف الانتقائي عن NO_2 [29]. الوحدات المتكرّرة في البوليمير مبيّنة في الشكل (3-15).



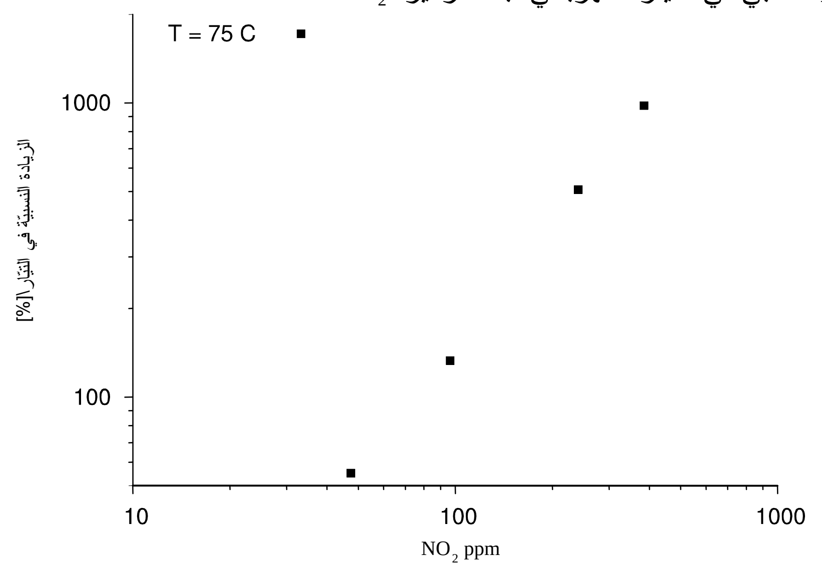
الشكل (3-14): التيّار الضوئي مقابل قيمة الـ pH [135]



الشكل (3-15): الوحدات المتكرّرة في بوليمير (2،15-ثنائي أوكسابيسيكلو (2.2.14) إيكوزا-1(19)،16(20)،17-تريين-17،19-إيلين فينيلين) (BDA-PPV) [29]

تُقلّل البنى الجسريّة الجَسيمة المفاعيل المتبادلة بين الجزيئات، وذلك مُقارنةً بأنواع PPV الأخرى. يجري توضيع أغشية متعدّدة الطبقات على ركائز سيليكونيّة ذات مسارٍ ذهبيّة متداخلة.

لقد جرى اختبار الخصائص التحسّسيّة للتجهيزة على كلٍّ من NO_2 و CO و NH_3 و SO_2 في درجات حرارة مختلفة. من بين الغازات المُشار إليها، لم تستجب الموصليّة الكهربائيّة إلاّ لغاز NO_2، مُبيّنة بذلك استجابة انتقائية لهذا الغاز. يبيّن الشكل (16-3) التغيّر النسبي في التيّار الكهربائي تبعاً لتركيز NO_2.



الشكل (3-16): الاستجابة الكهربائيّة للتجهاز بدلالة تركيز NO_2 [29]

إنّ البوليميرات المشتركة التعاقبية على أساس PPV مع وحدات أوكسيد الفينيلين مناسبةٌ لكشف الأبخرة العضويّة مثل الأسيتون، والإيثانول، و أسيتات الإيثيل، والهكسان، والتولوين، وحمض الخل، والميثانول، وإيثر ثنائي إيثيل[136]. التجهيزة مبنيّة بشكل مسارٍ نحاسيّة مطليّة بالذهب ومتداخلة تبعد عن بعضها البعض مسافة 1 mm. لم تسجّل استجابة عند تعريض المُحسّ للهواء المشبع بالماء، لذلك لا تؤثّر الرطوبة في الأداء.

3.5.5.3. مُحِسّات قياس الممانعة

يتمثّل عمل مُحسّات قياس الممانعة (Impedimetric sensors) بتغيّر الخواص الكهربائيّة للمسرى مع تغيّر خواص سطحه. يمكن استكشاف الخواص الكهربائيّة للمساري ذات السطح المعدّل باستعمال مطيافيّة الممانعة[138,137].

من المناسب الآن أن نستعرض بعض التعابير التقنيّة. ترتبط المقاومة الكهربائيّة R بشدّة التيّار I وبفرق الكمون U وفق قانون أوم بالعلاقة :

$$R = \frac{U}{I} \qquad (1\text{-}3)$$

في النظم حيث فرق الكمون والتيّار متناوبان، يمكن تمثيل هذه المقادير بأعداد عقديّة. يُعطى فرق الكمون بتبعيّة جيبيّة للزمن (t) بالعلاقة

$$u(t) = U_{\max} \cos(2\pi \nu t + \phi)$$

حيث ν هو التواتر، و ϕ هو فرق الصفحة. إنّ $u(t)$ مقدار حقيقي. ولكنّ المختصّين بالكهرباء يُفضلون استعمال المقدار العقدي الموافق، وذلك تسهيلاً للحسابات فيكتبون

$$U(t) = U_{\max} \exp(\imath 2\pi \nu t) \exp(\imath \phi)$$

هنا $U(t)$ مقدار عقدي. وهو يُمثّل في المستوي العقدي بشعاع يدور مع الزمن. الأمر نفسه صحيح دون تعديل فيما يتعلّق بالتيّار الكهربائي. في نظم التيّار المتناوب تُعرف المقاومة من المعادلة (1-3) باسم الممانعة Z، وهي تعرّف إذن بالعلاقة

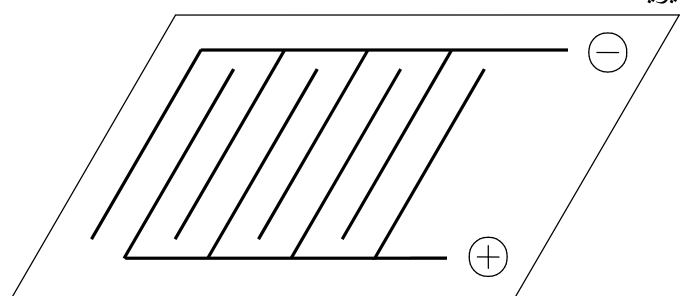
$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \qquad (2\text{-}3)$$

يمكن حساب الممانعة في العديد من التجهيزات الكهربائيّة الأساسيّة. فمثلاً، في حالة مقاومة أوميّة تكون الممانعة هي $Z = R$، وفي حالة سعة مثاليّة تكون الممانعة هي $Z = -\imath/(2\pi \nu C)$، وفي حالة وشيعة مثاليّة $Z = -\imath 2\pi \nu L$، حيث C هي السعة الكهربائيّة و L هي التحريضيّة الكهربائيّة.

يسمّى الجزء الحقيقي من الممانعة باسم الجزء المُقاوم، أو المُقاومة اختصاراً. أمّا الجزء التخيّلي من الممانعة فيسمّى الجزء المُنفَعِل، أو الانفعاليّة Reactance اختصاراً.

تقيس مطيافيّة الممانعة تبعيّة الممانعة الكهربائيّة للتواتر. في مُحسّات قياس الممانعة، يجري امتصاص الجزيئات المُراد توصيفها من قِبل المساري، أو في السطح الواقع بين المساري. تُغيِّر عمليّة الامتصاص هذه الأداء الكهربائي للتجهيزة، وبقياس الممانعة بين المسريين يمكن استخلاص بعض النتائج[141].

إنّ المبدأ الأساسي الذي يقف وراء تقنيات قياس الممانعة هو مطيافيّة الممانعة الكهربائيّة. تستعمل هذه التقنيات، بسبب حساسيّتها، في تطبيقات حيويّة وبيئيّة، ولكن بدرجات نجاح متفاوتة. هناك تشكيلة واسعة معروفة من التصاميم لتجهيزات تهدف إلى تحليل موادّ حيويّة[141,138].



الشكل (3 - 17): مخطّط مبسّط لسعة متداخلة المساري[140,139]

يبيّن الشكل (3-17) مخطّطاً مبسّطاً ممكناً لنموذج نظام مسارٍ. توضع المساري على ركيزة تمتص الجزيئات المراد تحليلها امتصاصاً انتقائياً، يؤدي ذلك إلى تغيير قابل للكشف في خواص العازليّة الكهربائية للفراغ الواقع بين المسريين.

إنّ الوحدات الأساسيّة في التصميم المبيّن في الشكل (3-17) هي وحدات متكرّرة الاستعمال في تقانة المُحسّات. فقد جرى استعمال مثل هذه التجهيزة في كشف سلوك إنضاج الطلاءات[142]. التوجّه الحالي هو نحو التصنيع النانوي بهدف تحسين أداء المُحسّات الحيويّة لقياس الممانعة، ويمكن الوصول إلى مسارٍ وفراغات بين المساري عرضها يتراوح بين 250 إلى 500 nm[139]. عمليّاً، يجري استعمال تجهيزات ذات طبقات مُتمِّمة حتّى يجري فيزيائياً ادمصاص بعض الأجسام المضادة على أغشية بوليميريّة رقيقة، وذلك أثناء عمليّة التصنيع[143].

6.3. المورّدون والعلامات التجاريّة

يحوي الجدول (3-8) أسماء المورّدين والعلامات التجاريّة، ويضم الجدول (3-9) الأسماء التجاريّة التي جرت الإشارة إليها في المراجع.

7.3. الأمان

لم تجر الإشارة إلى أيّ مخاطر خاصة استثنائيّة في حالة MEH-PPV وMDMO-PPV.

الجدول (3 - 8) : أمثلة على بوليميرات(الآريلين ڤينيلين) المتوفّرة تجارياً

بوليميرات الـــ PPV	المورّد
BEHP-co-MEH-PPV	[a] Sigma-Aldrich
PSS PPV-co-MEH-PPV	Sigma-Aldrich
BEHP -PPV	Sigma-Aldrich
MDMO-PPV	Sigma-Aldrich
ملح البوتاسيوم، MPS-PPV	Sigma-Aldrich
PSS PPV	Sigma-Aldrich
BTEM-PPV	Sigma-Aldrich
BEH-PPV	Sigma-Aldrich
PSS PPV-co-MEH-PPV	Sigma-Aldrich
MEH-PPV	H. W. Sands
بوليميرات MDMO-PPV المشتركة	[a] Covion(Merck)
المركّبات الطليعيّة	
2،5- بيس -(بروموميثيل)-1- ميثوكسي -4- أوكتيل أوكسي بنزين	Sigma-Aldrich
2،5- بيس -(كلوروميثيل)-1،4- بيس -(أوكتيل أوكسي)- بنزين	Sigma-Aldrich
2،5- بيس -(كلوروميثيل)-1- ميثوكسي -4-(3'،7'- ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)بنزين	Sigma-Aldrich
2،5- بيس -(أوكتيل أوكسي)- بنزين -1،4- ثنائي أسيتونتريل	Sigma-Aldrich
2،5- بيس -(أوكتيل أوكسي)- ترِفتالْ ألدهيد	Sigma-Aldrich
2- ميثوكسي -5- (3'،7'- ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)بنزين -1،4- ثنائي أسيتونتريل	Sigma-Aldrich
بولي ((m- فينيلين ڤينيلين)-alt-(2،5- ثنائي بوتوكسي -p- فينيلين ڤينيلين))	Sigma-Aldrich
محلول بولي(p- كزيلين رباعي هيدروثيوفينيوم كلوريد)	Sigma-Aldrich
بولي(2،5- ثنائي هكسيل أوكسي -1،4- فينيلين ڤينيلين)	Sigma-Aldrich

[a] هناك أنواع أخرى من PPV متوفّرة.

الجدول (3-9): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري	المورّد
Baytron® P معقّد من بولي (3،4- إيثيلن ثنائي أوكسي ثيوفين) وبولي (حمض ستيرين السلفوني)[123]	Bayer AG.
Luxprint® 7144 حبر ناقل كربوني[118]	DuPont
Luxprint® 7145L حبر ناقل فضي[118]	DuPont
Luxprint® 7151 معجون فوسفوري متألّق كهربائياً[118]	DuPont
Luxprint® 7153E معجون تيتانات الباريوم[118]	DuPont
Tegoglide™ 410 خافض للتوتر السطحي من بولي(سيلوكسان)[118]	Goldschmidt Chemical Corp.
Tegowet® بوليمير مشترك خافض للتوتر السطحي من بولي(سيلوكسان)– بولي(إستر)[118]	Goldschmidt Chemical Corp.
Zonyl® 7950 خافض للتوتر السطحي مُفَلوَر[118]	DuPont
Zonyl® FSO 100 خافض للتوتر السطحي فلوري لا شاردي مُعالج بالإيثوكسيلات[118]	DuPont

المراجع

1. A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes. “Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light.” *Angewandte Chemie International Edition*: vol. 37, no. 4, 1998, pp. 403–428.

2. S. Iwatsuki, M. Kubo, and T. Kumeuchi. “New Method for Preparation of Poly(phenylenevinylene) Film.” *Chemistry Letters*: (1991), pp. 1071–1074.

3. J. Wiesecke. "Untersuchungen zum Polymerisationsmechanismus der Gilch-Reaktion." (Ph.D Thesis, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2004).

4. I. Van Severen, F. Motmans, L. Lutsen, T. J. Cleij, and D. Vanderzande. “Poly(p-phenylene vinylene) Derivatives with Ester-and Carboxy-Functionalized Substituents: A Versatile Platform towards Polar Functionalized Conjugated Polymers.” *Polymer:* vol. 46, no. 15, July 2005, pp. 5466–5475.

5. S. Kannoo, T. Saruhashi, S. Ishibe, K. Nakagawa, and I. Tomita. “SynThesis of Poly(p-phenylene-vinylene) Derivative Having Amphiphilic Substituents by Palladium-Catalyzed Three-Component Coupling Polymerization Of P-Bromophenylallene and Nucleophile Containing Oligooxyethylene Units.” *Polymer Bulletin*: vol. 57, no. 6, October 2006, pp. 843–848.

6. S.-H. Joo, C.-Y. Lee, K. Kim, K.-R. Lee, and J.-I. Jin. “Chemical Vapor Deposition Polymerization of Poly(arylenevinylene)s and Applications to Nanoscience.” *Bulletin of Korean Chemical Society*: vol. 27, 2006, pp. 169–184.

7. E. G. J. Staring, D. Braun, G. L. J. A. Rikken, R. J. C. E. Demandt, Y. A. R. R. Kessener, M. Bouwmans, and D. Broer. “Chemical Vapour Deposition of Poly(1,4-phenylenevinylene) Films.” *Synthetic Metals:* vol. 67, no. 1-3, November 1994, pp. 71–75.

8. A. G. J. Staring, D. J. Broer, and R. J. C. E. Demandt. CVD method of providing a film of conjugated, substituted or unsubstituted poly(p-phenylene vinylene) on a substrate. US Patent 5 670 212, assigned to U.S. Philips Corporation (New York, NY), 23 September 1997.

9. K. M. Vaeth and K. F. Jensen. “Blue electroluminescent copolymers by par-ylene-based chemical vapor deposition.” *Macromolecules:* vol. 33, 2000, pp. 5336–5339.

10. N. T. Tung, Y.-J. Yu, K. Kim, S.-H. Joo, Y. Park, and J.-I. Jin. “Versatile Preparation of Poly(1,4-phenylenevinylene-co-1,4-phenylene-1,2- ethanediyl) by CVD Polymerization of P-(methoxymethyl)benzyl chloride.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry:* vol. 43, 2005, pp. 742–751.

11. V. P. Conticello, D. L. Gin, and R. H. Grubbs. “Ring-opening Metathesis Polymerization of Substituted bicyclo[2.2.2]octadienes: A New Precursor Route to poly(1,4-phenylenevinylene).” *Journal of the American Chemical Society*: vol. 114, 1992, pp. 9708–9710.

12. Y.-J. Miao and G. C. Bazan. “Paracyclophene Route to Poly(p-phenylenevinylene).” *Journal of the American Chemical Society*: vol. 116, 1994, pp. 9379–9380.

13. L. Huo, J. Hou, C. He, M. Han, and Y. Li. “Synthesis, Characterization and Photovoltaic Properties of poly[1',4'-bis-(thienyl-vinyl)]-2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene.” *Synthetic Metals:* vol. 156, nos. 2- 4, February 2006, pp. 276–281.

14. J. H. P. Utley and J. Gruber. “Electrochemical Synthesis of Poly(p-xylylenes) (PPXs) and Poly(p-phenylenevinylenes) (PPVs) and the Study of Xylylene (quinodimethane) Intermediates; an Underrated Approach.” *Journal of Materials Chemistry:* vol. 12, 2002, pp. 1613–1624, 2002.

15. J. H. P. Utley and C. Z. Smith. “Electroorganic reactions. Part 53. The electrosynthesis of novel water-soluble poly-(p-xylylene)(PPX) and poly(p-phenylenevinylene)(PPV) polymers and co-polymers.” *Journal of Materials Chemistry*: vol. 10, 2000, pp. 2642–2646.

16. E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, D. Braun, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, A. H. J. Venhuizen, M. M. F. van Knippenberg, and M. Bouwmans. “Electroluminescence and Photoluminescence Efficiency of Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives.” *Synthetic Metals:* vol. 71, nos. 1-3, April 1995, pp. 2179–2180.

17. R. N. McDonald and T. W. Campbell. “Synthesis of hydrocarbon derivatives by the wittig reaction. III. Wittig reaction as a polymerization method.” *Journal of the American Chemical Society*: vol. 82, 1960, pp. 4669–4671.

18. J. Wiesecke and M. Rehahn. “The Effect of Persistent TEMPO Radicals on the Gilch Polymerization.” *Macromolecular Rapid Communications*: vol. 28, 2007, pp. 78–83.

19. X. Wu, G. Shi, F. Chen, S. Han, and J. Peng. “High-quality Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] Synthesized by a Solid-Liquid Two-Phase Reaction: Characterizations and Electroluminescence Properties.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry:* vol. 42, no. 12, June 2004, pp. 3049–3054.

20. H. Bai, X. Wu, and G. Shi. “Synthesis and Characterization of Poly(1,5naphthylene vinylene) and its Copolymers with poly(2-methoxy-5- (2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene Vinylene).” *Polymer*: vol. 47, no. 5, February 2006, pp. 1533–1537.

21. J. P. Ferraris and J. J. Gutierrez. Light-emitting block copolymers composition, process and use. US Patent 7 135 241, assigned to Board of Regents, The University of Texas System (Austin, TX), 14 November 2006.

22. J. D. Stenger-Smith, W. P. Norris, A. P. Chafin, and S. T. Sackinger. Process for making amino functional poly(para-phenylene vinylene)s. US Patent 5 578 699, assigned to The United States of America as represented by the Secretary of the Navy (Washington, DC), 26 November 1996.

23. H. Wang, N. Song, H. Li, Y. Li, and X. Li. “Synthesis and characterization of a partial-conjugated hyperbranched poly(p-phenylene vinylene) (HPPV).” *Synthetic Metals:* vol. 151, no. 3, August 2005, pp. 279–284.

24. C. A. Gedelian, G. A. Ten Eyck, and T.-M. Lu. “Onset of thermal degradation in poly(p-phenylene vinylene) films deposited by chemical vapor deposition.” *Synthetic Metals:* vol. 157, no. 1, January 2007, pp. 48–52.

25. G. Qu, F. Jiang, S. Zhang, and S. Usuda. “A Novel Poly(p-phenylene vinylene)-b-poly(methyl methacrylate) Rod-Coil Diblock Copolymer.” *Materials Lett*ers: vol. 61, no. 16, June 2007, pp. 3421–3424.

26. T.-Q. Nguyen, R. Y. Yee, and B. J. Schwartz. “Solution Processing of Conjugated Polymers: The Effects of Polymer Solubility on the Morphology and Electronic Properties of Semiconducting Polymer films.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A*: vol. 144, no. 1, October 2001, pp. 21–30.

27. R. Tang, Z. Tan, C. Cheng, Y. Li, and F. Xi. “Synthesis, Electroluminescence, and Photovoltaic Properties of Dendronized Poly(p-phenylene vinylene) Derivatives.” *Polymer*: vol. 46, no. 14, June 2005, pp. 5341–5350.

28. B. H. Cumpston and K. F. Jensen. “Photo-oxidation of Polymers Used in Electroluminescent Devices.” *Synthetic Metals:* vol. 73, no. 3, August 1995, pp. 195–199.

29. F. Babudri, G. M. Farinola, S. Giancane, F. Naso, R. Rella, A. Scarpa, and L. Valli. “Deposition and Application in Gas Sensors of Thin films of a Bridged Chain Dialkoxy PPV Derivative.” *Materials Science and Engineering C*: vol. 22, no. 2, December 2002, pp. 445– 448.

30. G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J. F. Silvain, A. S. Barriere, and J. P. Parneix. “Correlation between the Indium Tin Oxide Morphology and the Performances of Polymer Light-Emitting Diodes.” *Thin Solid Films*: vol. 485, nos., 1-2, August 2005, pp. 247–251.

31. H. Y. Chu, D.-H. Hwang, L.-M. Do, J.-H. Chang, H.-K. Shim, A. B. Holmes, and T. Zyung. “Electroluminescence from Silyl-disubstituted PPV Derivative.” *Synthetic Metals:* vol. 101, nos. 1-3, May 1999, pp. 216–217.

32. R. Tang, X. Xu, C. Cheng, G. Yu, Y. Liu, and F. Xi. “Synthesis and Luminescence Properties of Novel Phenyl-substituted Poly(p-phenylene vinylene) Derivatives.” *Synthetic Metals:* vol. 150, no. 1, April 2005, 63–71.

33. S. Srinivasan, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci. “Electrochemically induced IRAV modes of BeCHA-PPV studied with in situ FTIR-ATR spectroscopy.” *Synthetic Metals:* vol. 84, nos. 1-3, January 1997, pp. 635–636.

34. L. X. Chen, W. J. H. Jager, D. J. Gosztola, M. P. Niemczyk, and M. R. Wasielewski. “Effects of Chemical Modifications on Photophysics and Exciton Dynamics of [pi]-conjugation Attenuated and Metal-chelated Photoconducting Polymers.” *Synthetic Metals:* vol. 116, nos. 1-3, January 2001, pp. 229–234.

35. H. Rost, B. S. Chuah, D.-H. Hwang, S. C. Moratti, A. B. Holmes, J. Wilson, J. Morgado, J. J. M. Halls, J. C. De Mello, and R. H. Friend. “Novel luminescent polymers.” *Synthetic Metals:* vol. 102, nos. 1-3, June 1999, pp. 937–938.

36. C. Y. Yang, A. J. Heeger, and Y. Cao. “Microstructure of gel-processed blends of conjugated polymer and ultrahigh molecular weight polyethylene.” *Polymer*, 41(11):4113–4118, May 2000.

37. C. Dridi, N. Blel, A. Chaieb, M. Majdoub, M. S. Roudesli, J. Davenas, H. B. Ouada, and H. Maaref. “The Effect of Synthesis Procedure on Physical Properties of Poly(p-phenylene vinylene) Derivatives.” *European Polymer Journal*: vol. 37, no. 4, April, 2001, pp. 683–690.

38. Q. Zhang, M. Yang, P. Wu, H. Ye, and X. Liu. “New Disilyl-substituted poly(phenylene vinylene)-related Polymers: Synthesis and Photoelectric Properties.” *Materials Science and Engineering B*: vol. 113, no. 2, October 2004, pp. 130–135.

39. K. Murata, S. Kuroda, Y. Shimoi, S. Abe, T. Noguchi, and T. Ohnishi. “Photon-energy Dependence of Light-induced ESR for Poly(p-phenylene vinylene) and its Derivatives.” *Synthetic Metals:* vol. 91, nos. 1-3, December 1997, pp. 359–362.

40. G. S. Samal, A. K. Biswas, S. Singh, and Y. N. Mohapatra. “Electroabsorption Spectroscopic Study of Cyano-substituted Phenylene Vinylene Polymer (CN-PPV).” *Synthetic Metals:* vol. 155, no. 2, November 2005, pp. 303–305.

41. B.-h. Wang, J. Yin, M. Xue, J. Wang, G. Zhong, and X. Ding. “Synthesis and Characterization of a Novel Poly(p-phenylenevinylene) derivative containing dibenzothiophene-5,5-dioxide Moiety in the Main Chain with High Electron Affinity.” *Thin Solid Films*: vol. 424, no. 2, v January 2003, pp. 186–190.

42. P.L. Burn, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, and A. B.Holmes. “Studies on the Efficient Synthesis of Poly(phenylenevinylene) (PPV) and Poly (dimethoxy phenylenevinylene) (dimethoxy-PPV*)*.” *Synthetic Metals:* vol. 41, nos. 1-2, April 1991, pp. 261–264.

43. S. Courric and V. H. Tran. “The Electromagnetic Properties of Poly(p-phenylene-vinylene) Derivatives.” *Polymer*: vol. 39, no. 12, 1998, pp. 2399–2408.

44. D.-H. Hwang, S. T. Kim, H.-K. Shim, A. B. Holmes, S. C. Moratti, and R. H. Friend. “Highly Efficient Green Light-Emitting Diodes with Aluminium Cathode.” *Synthetic Metals:* vol. 84, nos., 1-3, January 1997, pp. 615–618.

45. J. D. White, W. Y. Sun, S. C. Su, J. H. Hsu, T. L. Lim, and W. S. Fann. “On Sealing Effects and Oxygen Dependence of Non-recoverable Intensity Drops in Short-Chain-Conjugated Polymers.” *Journal of Luminescence*: vol. 98, nos. 1-4, July 2002, pp. 45–48.

46. C. Belton, D. O’Brien, A. Cadby, P. Lane, H. J. Byrne, R. Stockmann, H.-H. Hörhold, D. D. C. Bradley, and W. J. Blau. “Excited State Inhibition of Luminescence in DPOP-PPV.” *Synthetic Metals*: vol. 119, nos. 1-3, March 2001, pp. 567–568.

47. H.-C. Huang, G.-L. Huang, H.-L. Chen, and Y.-D. Lee. “Immobilization of TiO2 Nanoparticles on Carbon Nanocapsules for Photovoltaic Applications.” *Thin Solid Films*: vols. 511-512, July 2006, pp. 203–207.

48. S.-H. Yang, J.-T. Chen, A.-K. Li, C.-H. Huang, K.-B. Chen, B.-R. Hsieh, and C.-S. Hsu. “New soluble poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) derivatives for light-emitting diodes.” *Thin Solid Films*: vol. 477, nos. 1-2, April 2005, pp. 73–80.

49. W. Holzer, A. Penzkofer, R. Stockmann, H. Meysel, H. Liebegott, and H. H. Horhold. “Energy Density Dependent fluorescence Quenching of Diphenyl Substituted Phenylene-vinylene and Diphenylene-vinylene Polymers by Exciton-exciton Annihilation.” *Synthetic Metals*: vol. 125, no. 3, December 2001, pp. 343–357.

50. G. Ramachandran, T. A. Smith, D. Gomez, and K. P. Ghiggino. “Fluorescence Studies on the Conjugated Polyelectrolyte DPS-PPV [poly (2,5-dipropoxy sulphonato para phenylene) vinylene] in Aqueous Solution.” *Synthetic Metals*: vol. 152, nos., 1-3, September 2005, pp. 17–20.

51. G. Ramachandran, G. Simon, Y. Cheng, and L. Dai. “Control of fluorescence Emission Color of benzo 15-crown-5 ether Substituted Oligo Phenylene vinylene-ceramic Nanocomposites.” *Polymer:* vol. 46, no. 18, August 2005, pp. 7176–7184.

52. M. Cheng, Y. Xiao, W. L. Yu, Z. K. Chen, Y. H. Lai, and W. Huang. “Synthesis and Characterization of a Cyano-substituted Electroluminescent Polymer with well-defined Conjugation Length.” *Thin Solid Films:* vol. 363, nos. 1-2, March 2000, pp. 110–113.

53. E. J. Harbron, D. H. Hadley, and M. R. Imm. “Solvent Effects on Phototriggered Conformational Changes in an Azobenzene-Functionalized Poly(p-phenylene vinylene).” *Journal of Photochemistry and Photobiology A*: vol. 186, nos. 2-3, February 2007, pp. 151– 157.

54. A. Talaie, Y. K. Lee, G. Huh, K. M. Kim, H. Y. Jeong, D. J. Choo, J. Y. Lee, and J. Jang. “Improvement of the Photoluminescence Properties of MEH-PPV by Means of Copolymerization.” *Materials Science and Engineering B*: vol. 85, nos. 2-3, August 2001, pp. 199–202.

55. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. “Plastic Solar Cells.” *Advanced Functional Materials*: vol. 11, no. 1, February 2001, pp. 15–26.

56. H.-H. Hörhold, S. Pfeiffer, A. Uhlig, G. Heine, and M. Helbig. Organic light-emitting diodes (OLED) including poly[2-methoxy5-(2'-ethyl-hexyloxy) -1,4-phenylene-1,2-ethenylene-2,5-dimethoxy1,4-phenylene-1,2-ethenylene] as electroluminescent material. US Patent 6 403 238, 11 June 2002.

57. Z. K. Wu, S. X. Wu, J. H. Liao, D. G. Fu, and Y. Q. Liang. “Two-dimensional ordered array of poly(2-methoxy,5-(n-hexadecyloxy) -p- phenylene vinylene) in monolayer by langmuir-blodgett technique.” *Synthetic Metals*: vol. 130, no. 1, August 2002, pp. 35–38.

58. S. Yang, Z. Wang, X. Chen, X. Yang, Y. Hou, Z. Xu, L. Wang, and X. Xu. “Color-variable Electroluminescence from Poly(p-phenylene vinylene) Derivatives.” *Displays*: vol. 21, nos. 2-3, August 2000, pp. 65–68.

59. T. Kurihara, Y. Mori, T. Kaino, H. Murata, N. Takada, T. Tsutsui, and S. Saito. “Spectra of $\chi(3)(-3\omega\ ;\omega\ ,\ \omega\ )$ in poly(2,5-dimethoxy p-phenylene vinylene) (MO-PPV) for various conversion levels.” *Chemical Physics Letters*: vol. 183, no. 6, September 1991, pp. 534–538.

60. A. T. H. Koch, N. T. Harrison, N. Haylett, R. Daik, W. J. Feast, and R. H. Friend. “Enhanced photostability of poly(1,3-phenylene diphenylvinylene) derivatives by diphenyl-substitution.” *Synthetic Metals*: vol. 100, no. 1, March 1999, pp. 113–122.

61. G. He, C. Yang, R. Wang, and Y. Li. “Light-emitting electrochemical cells based on poly(2-methoxy-5-triethoxy-1,4-phenylene vinylene).” *Displays*: vol. 21, nos. 2-3, August 2000, pp. 69–72.

62. E. Kesters, S. Swier, G. Van Assche, L. Lutsen, D. Vanderzande, and B. Van Mele. “Non-isothermal elimination process in the solid state of n-alkyl-sulphinyl precursor polymers towards conjugated poly[2-(3',7' -dimethyloctyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylene vinylene] studied with MTDSC and TGA.” *Polymer:* vol. 47, no. 23, October 2006, pp. 7935–7942.

63. K. Yoshino, A. A. Zakhidov, H. Kajii, H. Araki, K. Tada, T. Noguchi, T. Ohnishi, and K. Yakushi. “Multiphase superconductivity in OO-PPV/C60 composite doped by alkali metals low-field microwave absorption and SQUID study.” *Physica C*: vol. 264, nos. 3-4, June 1996, pp. 161–171.

64. Z. Wang, X. Chen, S. Yang, and X. Xu. “Electronic states in conjugated polymers probed by excimers.” *Displays*, 21(2-3):73–77, August 2000.

65. H. S. Kang, K. H. Kim, M. S. Kim, K. T. Park, K. M. Kim, T. H. Lee, C. Y. Lee, J. Joo, D. W. Lee, Y. R. Hong, K. Kim, G. J. Lee, and J.-I. Jin. “Electrical characteristics of light-emitting diode based on poly(p-phenylenevinylene) derivatives: CzEH-PPV and OxdEH-PPV.” *Synthetic Metals*: vol. 130, no. 3, October 2002, pp. 279–283.

66. M. Breselge, I. Van Severen, L. Lutsen, P. Adriaensens, J. Manca, D. Vanderzande, and T. Cleij. “Comparison of the electrical characteristics of four 2,5-substituted poly(p-phenylene vinylene) derivatives with different side chains.” *Thin Solid Films*: vols. 511-512, July 2006, pp. 328–332.

67. J. N. Wilking, B. Hsieh, and G. A. Arbuckle-Keil. “Chlorine precursor route to poly(2-phenoxy p-phenylene vinylene): Synthesis and characterization.” *Synthetic Metals*: vol. 149, no. 1, February 2005, pp. 63–72.

68. M. Al-Ibrahim, A. Konkin, H.-K. Roth, D. A. M. Egbe, E. Klemm, U. Zhokhavets, G. Gobsch, and S. Sensfuss. "Phenylene-ethynylene/phenylene-vinylene hybrid polymers: Optical and electrochemical characterization, comparison with poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy) -1,4phenylene vinylene] and application in flexible polymer solar cells." *Thin Solid Films*: vol. 474, nos. 1-2, March 2005, pp. 201–210.

69. H. B.Gu,S.Morita, X. H.Yin, T.Kawai, and K.Yoshino. "Electrical and optical properties of conducting polymer composites consisting of conducting polymers with non-degenerated structure." *Synthetic Metals*: vol. 69, nos. 1-3, March 1995, pp. 449–450.

70. S.-H. Jin, H.-J. Lee, Y.-S. Gal, T. Zyung, H.-N. Cho, E. E. Gürel, and F. E. Karasz. "An alkylsilylphenoxy PPV chromophore." *Synthetic Metals*: vol. 130, no. 2, September 2002, pp. 203–212.

71. A. Chaieb, A. Khoukh, R. Brown, J. Francois, and C. Dagron-Lartigau. "Characterization of model luminescent PPV analogues with donating or withdrawing groups." *Optical Materials*: vol. 30, no. 2, October 2007, pp. 318–327.

72. T. Ohnishi, I. Murase, T. Noguchi, and M. Hirooka. "Highly conductive graphite film prepared from pyrolysis of poly(p-phenylene vinylene)." *Synthetic Metals*: vol. 14, no. 3, April 1986, pp. 207–213.

73. T. Ohnishi, I. Murase, T. Noguchi, and M. Hirooka. "Preparation of graphite film by pyrolysis of polymers." *Synthetic Metals*: vol. 18, nos. 1-3, February 1987, pp. 497–502.

74. J.-I. Jin, J.-H. Kim, Y.-H. Lee, G.-H. Lee, and Y. W. Park. "Carbonization of poly(1,4-phenylene ethynylene)." *Synthetic Metals*: vol. 57, no. 1, April 1993, pp. 3742–3747.

75. T. P. Nguyen. "Defect analysis in organic semiconductors." *Materials Science in Semiconductor Processing*: vol. 9, nos. 1-3, February–June 2006, pp. 198–203.

76. P. Stallinga, H. L. Gomes, H. Rost, A. B. Holmes, M. G. Harrison, and R. H. Friend. "Minority effects in poly phenylene vinylene as studied by electrical characterization." *Journal of Applied Physics*: vol. 89, no. 3, February 2001, pp. 1713–1724.

77. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers." *Nature*: vol. 347, October 1990, pp. 539–541.

78. T.-H. Kim, J. H. Park, O. O. Park, J.-W. Yu, J. K. Kim, and Y. C. Kim. "Effect of hole transporting layer doped with organic salts on performance of polymer electroluminescent devices." *Current Applied Physics*: vol. 6, no. 4, July 2006, pp. 616–619.

79. F. Kong, S. Y. Zhang, C. Z. Yang, and R. K. Yuan. "Interchain excited states in annealed poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene] films." *Materials Lett*ers: vol. 60, nos. 29-30, December 2006, pp. 3887–3890.

80. S. Quan, F. Teng, Z. Xu, L. Qian, T. Zhang, D. Liu, Y. Hou, Y. Wang, and X. Xu. "Temperature dependence of photoluminescence in MEH-PPV blend films." *Journal of Luminescence*: vol. 124, no. 1, May 2007, pp. 81–84.

81. Q. G. Zeng, Z. J. Ding, X. D. Tang, and Z. M. Zhang. "Pressure effect on photoluminescence and Raman spectra of PPV." *Journal of Luminescence* : vol. 115, nos. 1-2, October 2005, pp. 32–38.

82. N. Tanigaki, H. Mochizuki, X. Mo, T. Mizokuro, T. Hiraga, T. Taima, and K. Yase. "Molecular doping of poly(p-phenylenevinylene) under vacuum for photovoltaic application." *Thin Solid Films*: vol. 499, nos. 1-2, March 2006, pp. 110–113.

83. M. Baïtoul, J. Wéry, S. Lefrant, E. Faulques, J.-P. Buisson, and O. Chauvet. "Evidence of electron-hole symmetry breaking in poly(p-phenylene vinylene)." *Physical Review B: Condensed Matter*: vol. 68, no. 19, November 2003, pp. 195-203.

84. K. D. Gourley, C. P. Lillya, J. R. Reynolds, and J. C. W. Chien. "Electrically conducting polymers: arsenic pentafluoride-doped poly(phenylenevinylene) and its analogs." *Macromolecules*: vol. 17, no. 5, 1984, pp. 1025–1033.

85. M. R. Fernandes, J. R. Garcia, M. S. Schultz, and F. C. Nart. "Polaron and bipolaron transitions in doped poly(p-phenylene vinylene) films." *Thin Solid Films*: vol. 474, nos. 1-2, March 2005, pp. 279–284.

86. Y. Huang, Z.-y. Lu, Q. Peng, Q. Jiang, R.-G. Xie, S.-H. Han, L.-g. Dong, J.-B. Peng, Y. Cao, and M.-G. Xie. "Luminescent properties of coumar in-doped MEH-PPV and novel coumarin-terminated MEH-PPV." *Materials Chemistry and Physics*: vol. 3, no. 1, September 2005, pp. 95–99.

87. G. Zhong, K. Kim, D. W. Lee, and J.-I. Jin. "Photoluminescent and electroluminescent properties of DCM-1 dispersed poly(p-phenylene vinylene) derivatives." *Synthetic Metals*: vol. 156, nos. 9-10, May 2006, pp. 731–735.

88. H. Iechi, Y. Akiyama, H. Kondoh, and T. Tano. Organic transistor. US Patent 7 126 153, assigned to Ricoh Company, Ltd. (Tokyo, JP), October 24, 2006.

89. W. Geens, J. Poortmans, T. Aernouts, H. Andriessen, and D. Vanderzande. Ambipolar organic transistor. US Patent 6 815 711, assigned to Interuniversitair Microelektronica Centrum (IMEC) (Leuven, BE) Agfa Gevaert (Mortsel, BE), 9 November 2004.

90. Y. Cao. Electrically active polymer compositions and their use in efficient, low operating voltage, polymer light-emitting diodes with air-stable cathodes. US Patent 6 284 435, assigned to Uniax Corporation (Santa Barbara, CA), 4 September 2001.

91. S. S. Xiao, C. Qiu, and C. X. Qiu. Organic semiconductor devices and methods of fabrication including forming two parts with polymerisable groups and bonding the parts. US Patent 7 063 994, assigned to Organic Vision Inc. (Brossard, CA), 20 June 2006.

92. K. Tada and M. Onoda. "Preparation of donor-acceptor nanocomposite through electrophoretic deposition." *Current Applied Physics*: vol. 5, no. 1, January 2005, pp. 5–8.

93. T. Miyazawa. Method for manufacturing laminated film, electro-optical device, method for manufacturing electro-optical device, organic electroluminescence device, and electronic appliances. US Patent 7 025 647, assigned to Seiko Epson Corporation (Tokyo, JP), 11 April 2006.

94. D. W. Lee, K.-Y. Kwon, J.-I. Jin, Y. Park, Y.-R. Kirn, and I.-W. Hwang. "Luminescence properties of structurally modified PPVs: PPV derivatives bearing 2-(4-tert-butylphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole pendants." *Chemistry of Materials*: vol. 3, no. 2, February 2001, pp. 565–574.

95. H. Mochizuki, T. Mizokuro, X. Mo, N. Yamamoto, N. Tanigaki, and T. Hi-raga. "Multicolored luminescent device based on non-substituted PPV." *Thin Solid Films*: vol. 499, nos. 1-2, March 2006, pp. 410–414.

96. E. E. Gürel, Y. Pang, and F. E. Karasz. "Luminescence properties of modified poly(m-phenylenevinylene)-alt-(p-phenylenevinylene): Effects of side-chain length, blending and device configuration." *Thin Solid Films*: vol. 417, nos. 1-2, September 2002, pp. 147–150.

97. C. L. Gettinger, A. J. Heeger, J. M. Drake, and D. J. Pine. "A photoluminescence study of poly(phenylene vinylene) derivatives: The effect of intrinsic persistence length." *Journal of Chemical Physics*: vol. 101, 1994, pp. 1673–1678.

98. B. R. Hsieh, Y. Yu, E. W. Forsythe, G. M. Schaaf, and W. A. Feld. "A new family of highly emissive soluble poly(p-phenylene vinylene) derivatives. A step toward fully conjugated blue-emitting poly(p-phenylene vinylenes)." *Journal of the American Chemical Society*: vol. 120, 1998, pp. 231–232.

99. S. Vaidyanathan, H. Dong, and M. E. Galvin. "The role of sidechains in the luminescence of an electroactive polymer." *Synthetic Metals*: vol. 142, nos. 1-3, April 2004, pp. 1–6.

100. D. H. Choi, M. J. Cho, K. I. Han, I.-H. Chang, J. S. Song, J. H. Kim, S.-H. Paek, and S.-H. Choi. "Luminescence properties of MEH-PPV and its crosslinked polymer: Effect of crosslink on photoluminescence and electroluminescence." *Synthetic Metals*: vol. 156, nos. 9-10, May 2006, pp. 685–689.

101. C. Yang, J. Hou, B. Zhang, S. Zhang, C. He, H. Fang, Y. Ding, J. Ye, and Y. Li. "Electroluminescent and photovoltaic properties of the crosslink-able poly(phenylene vinylene) derivative with side chains containing vinyl groups." *Macromolecular Chemistry and Physics*: vol. 206, 2005, pp. 1311–1318.

102. S.-H. Jin and J.-H. Lee. Light-emitting polymers having high efficiency and color tunable properties. US Patent 6 368 732, assigned to Samsung SDI Co., Ltd. (Kyungki-do, KR), 9 April 2002.

103. C. Jing, L. Chen, Y. Shi, and X. Jin. "Synthesis and characterization of exfoliated MEH-PPV/clay nanocomposites by in situ polymerization." *European Polymer Journal*: vol. 41, no. 10, October 2005, pp. 2388–2394.

104. M. Alexandre and P. Dubois. "Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials." *Materials Science and Engineering R*: vol. 28, nos. 1-2, June 2000, pp. 1-63.

105. H. Kiguchi, S. Kanbe, and S. Seki. Composition for an organic EL element and method of manufacturing the organic EL element. US Patent 6 843 937, assigned to Seiko Epson Corporation (Tokyo, JP), 18 January 2005.

106. S. A. Carter, J. G. Victor, S. Tuttle, and J. Breeden. Screen printable electroluminescent polymer ink. US Patent 7 115 216, assigned to Add-Vision, Inc. (Scotts Valley, CA), 3 October 2006.

107. K. Dinakaran, S.-M. Hsiao, C.-H. Chou, S.-L. Shu, and K.-H. Wei. "Synthesis and characterization of an efficiently fluorescent poly(phenylenevinylene) possessing pendant dendritic phenyl groups." *Macromolecules*: vol. 38, 2005, pp. 10429–10435.

108. G. Wantz, O. Dautel, L. Vignau, F. Serein-Spirau, J. P. Lere-Porte, L. Hirsch, J. J. E. Moreau, and J. P. Parneix. "Polymer light-emitting diodes with a phenyleneethynylene derivative as a novel hole blocking layer for efficiency enhancements." *Synthetic Metals*: vol. 156, nos. 9-10, May 2006, pp. 690–694.

109. D. Xu, Z. Deng, X. Li, Z. Chen, and C. Liang. "Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting an ultrathin PMMA layer." *Applied Surface Science*: vol. 253, no. 7, January 2007, pp. 3378–3381.

110. D.-C. Shin, Y.-H. Kim, H. You, J. G. Jin, and S.-K. Kwon. "Intramolecular energy transferable (2,2-diphenylvinyl)phenyl substituted poly(p-phenylenevinylene) derivative with efficient photoluminescence and electroluminescence." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 42, 2004, pp. 5636–5646.

111. Y. Jin, J. Jee, K. Kim, J. Kim, S. Song, S. H. Park, K. Lee, and H. Suh. "Synthesis and electroluminescent properties of copolymers based on PPV with fluoro groups in vinylene units." *Polymer*: vol. 48, no. 6, March 2007, pp. 1541–1549.

112. F. Shen, F. He, D. Lu, Z. Xie, W. Xie, Y. Ma, and B. Hu. “Bright and colour stable white polymer light-emitting diodes.” *Semiconductor Science and Technology*: vol. 21, 2006, L16– L19.

113. R.-H. Lee, K.-T. Lin, and C.-Y. Huang. “High red, green, and blue color purity electroluminescence from MEH-PPV and polyalkyfluorenes- based bright white polymer light emitting displays.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 45, 2006, pp. 330–341.

114. S. Sohn, K. Park, D. Lee, D. Jung, H. M. Kim, U. Manna, J. Yi, J.-h. Boo, H. Chae, and H. Kim. “Characteristics of polymer light emitting diodes with the LiF anode interfacial layer.” *Japanese Journal of Applied Physics*: Part 1, no, 45, 2006, pp. 3733–3736.

115. G. Yu, Y. Cao, M. Andersson, J. Gao, and A. J. Heeger. “Polymer light-emitting electrochemical cells with frozen p-i-n junction at room temperature.” *Advanced Materials*: vol. 10, 1998, pp. 385–388.

116. J. Huang, G. Li, E. Wu, Q. Xu, and Y. Yang. “Achieving high-efficiency polymer white-light-emitting devices.” *Advanced Materials*: vol. 18, 2006, pp. 114–117.

117. S. Yamazaki, K. Yamamoto, M. Hiroki, and T. Fukunaga. Method for precisely forming light emitting layers in a semiconductor device. US Patent 7 115 434, assigned to Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd. (JP), 3 October 2006.

118. H. Andriessen. Layer configuration comprising an electron-blocking element. US Patent 6 977 390, assigned to Agfa Gevaert (Mortsel, BE), 20 December 2005.

119. J. Salafsky. Solid-state electric device. US Patent 6 991 958, assigned to The Trustees of Columbia University in the City of New York (New York, NY), 31 January 2006.

120. K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. R. Durrant. “Degradation of organic solar cells due to air exposure.” *Solar Energy Materials and Solar Cells*: vol. 90, no. 20, December 2006, pp. 3520–3530.

121. S. Shaheen, C. Brabec, T. Fromherz, F. Padinger, S. Sariciftci, and E. Gloetzl. Photovoltaic cell. US Patent 6 933 436, assigned to Konarka Austria Forschungs und Entwicklungs GmbH (AU), 23 August 23, 2005.

122. S. Lu, J. Niu, W. Li, J. Mao, and J. Jiang. “Photophysics and morphology investigation based on perylenetetracarboxylate/polymer photovoltaic devices.” *Solar Energy Materials and Solar Cells*: vol. 91, no. 4, February 2007, pp. 261–265.

123. J. J. Halls and R. H. Friend. Photoresponsive devices. US Patent 6 872 970, assigned to Cambridge Display Technology Limited (Cambridge, GB), 29 March 2005.

124. S. Chul Kim, B. Vijaya Kumar Naidu, S.-K. Lee, W.-S. Shin, S.-H. Jin, S.-J. Jung, Y.-R. Cho, J.-M. Shim, J. Kook Lee, J. Wook Lee, J. Hyeon Kim, and Y.-S. Gal. "Synthesis and photovoltaic properties of novel PPV-derivatives tethered with spiro-bifluorene unit for polymer solar cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells*: vol. 91, no. 6, March 2007, pp. 460–466.

125. S. Bertho, I. Haeldermans, A. Swinnen, W. Moons, T. Martens, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, A. Senes, and A. Bonfiglio. "Influence of thermal ageing on the stability of polymer bulk heterojunction solar cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells*: vol. 91, no. 5, March 2007, pp. 385–389.

126. H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, and Y. Cao. "Soluble PPVs with enhanced performance -a mechanistic approach." *Advanced Materials*: vol. 12, no. 1, 2000, pp. 42–48.

127. S.-P. Huang, J.-L. Liao, H.-E. Tseng, T.-H. Jen, J.-Y. Liou, and S.-A. Chen. "Enhanced photovoltaic cells efficiency via incorporation of high electron-deficient oxadiazole moieties on side chains of poly(phenylene vinylene)s and poly(fluorene)s." *Synthetic Metals*: vol. 156, nos. 14-15, July 2006, pp. 949–953.

128. D. A. M. Egbe, L. H. Nguyen, B. Carbonnier, D. Muhlbacher, and N. S. Sariciftci. "Thiophene-containing poly(arylene-ethynylene)-alt- poly(arylene-vinylene)s: Synthesis, characterisation and optical properties." *Polymer*: vol. 46, no. 23, November 2005, pp. 9585–9595.

129. J. H. Burroughes. Optoelectronic devices. US Patent 7 091 516, assigned to Cambridge Display Technology Limited (Cambridge, GB), 15 August 2006.

130. G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, M. Latreche, G. Czeremuszkin, and M. R. Wertheimer. "A new encapsulation solution for flexible organic solar cells." *Thin Solid Films*: vols. 511-512, July 2006, pp. 349– 353.

131. W. Zhang, Z. Huang, E. Yan, C. Wang, Y. Xin, Q. Zhao, and Y. Tong. "Preparation of poly(phenylene vinylene) nanofibers by electrospinning." *Materials Science and Engineering A*: vol. 443, nos. 1-2, January 2007, pp. 292–295.

132. W. Zhang, E. Yan, Z. Huang, C. Wang, Y. Xin, Q. Zhao, and Y. Tong. "Preparation and study of PPV/PVA nanofibers via electrospinning PPV precursor alcohol solution." *European Polymer Journal*: vol. 43, no. 3, March 2007, pp. 802–807.

133. Q. Zhao, Z. Huang, C. Wang, Q. Zhao, H. Sun, and D. Wang. "Preparation of PVP/MEH-PPV composite polymer fibers by electrospinning and study of their photoelectronic character." *Materials Letters*: vol. 61, nos. 11-12, May 2007, pp. 2159–2163.

134. K. Kim, S. H. Lee, W. Yi, J. Kim, J. W. Choi, Y. Park, and J.-I. Jin. “Efficient field emission from highly aligned, graphitic nanotubes embedded with gold nanoparticles.” *Advanced Materials*: vol. 15, 2003, pp. 1618–1622.

135. P. Pistor, V. Chu, D. M. F. Prazeres, and J. P. Conde. “pH sensitive photoconductor based on poly(para-phenylene-vinylene).” *Sensors and Actuators*: vol. 123, no. 1, April 2007, pp. 153–157.

136. L. O. Peres and J. Gruber. “The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses.” *Materials Science and Engineering C*: vol. 27, no. 1, January 2007, pp. 67–69.

137. S. R. Mikkelsen. "Electrochemistry in bioanalysis." In: A. J. Bard, M. Stratmann, and G. S. Wilson, eds., *Bioelectrochemistry*, *volume 9 of Encyclopedia of Electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, pp. 309-340.

138. J.-G. Guan, Y.-Q. Miao, and Q.-J. Zhang. “Impedimetric biosensors.” *Journal of Bioscience and Bioengineering*: vol. 97, no. 4, 2004, pp. 219–226.

139. P. Van Gerwen, W. Laureyn, W. Laureys, G. Huyberechts, M. Op De Beeck, K. Baert, J. Suls, W. Sansen, P. Jacobs, L. Hermans, and R. Mertens. “Nanoscaled interdigitated electrode arrays for biochemical sensors.” *Sensors and Actuators B*: vol. 49, nos. 1-2, June 1998, pp. 73–80.

140. S. Laschi and M. Mascini. “Planar electrochemical sensors for biomedical applications.” *Medical Engineering and Physics*: vol. 28, no. 10, December 2006, pp. 934–943.

141. P. Van Gerwen, K. Baert, and R. Rossau. Impedimetric detection system and method of production thereof. US Patent 6 440 662, assigned to Innogenetics N.V. (Ghent, BE), 27 August 2002.

142. J. K. Fink. Investigation of the curing behavior of unsaturated polyester resins. Vianova Resins AG, 1989.

143. P. Cooreman, R. Thoelen, J. Manca, M. van de Ven, V. Vermeeren, L. Michiels, M. Ameloot, and P. Wagner. “Impedimetric immunosensors based on the conjugated polymer PPV.” *Biosens. Bioelectron.*: vol. 20, no. 10, April 2005, pp. 2151–2156.

4

بوليميرات (إيثر الفينيلين)

حوالى عام 1956، جرى اكتشاف أنّ التقارن المؤكسِد لمركّبات الفينول المُستبدل فيها الموقعين 2،6 يؤدّي إلى الحصول على منتجات ذات وزن جزيئي عال[2,1]. لقد جرى تسويق بوليمير بولي (إيثر الفينيلين) (PPE) المعروف أيضاً باسم بولي (أوكسيد الفينيلين) عام 1964 من قِبل شركة جنرال إلكتريك[3] (General Electric) وشركة أكزو[4] (AKZO)، وأخيراً من قِبَل عدد من الشركات الأخرى. من الجدير بالملاحظة، أنّ التقارن المؤكسِد لمركّبات الفينول يؤدّي دوراً في التفاعلات الحيويّة، كتكوين اللينين والمِلانين[5].

1.4. المونوميرات

إنّ المونوميرات المفضّلة في حالة بوليمير PPE مبيّنة في الجدول (4-1)، وفي الشكل(4-1). تتأكسد مركّبات الألكيل فينول في الهواء. لذا ينبغي حفظها في جوّ من الآزوت لمنع تفاعلات الأكسدة. إنّ تفاعل التقارن المؤكسِد لمركّبات الفينول المُستبدلة في الموقعين 2،6، هو تفاعل عامٌّ[6]. ولكن في حالة المستبدِلات الضخمة يتكوّن فقط المنتج ذو التقارن C–C، أي ثُنائي فينوكينون. تنخفض قابلية الفينول للأكسدة بوجود مستبدلات ألكيليّة وتتزايد بوجود مستبدلات ساحبة للإلكترونات.

الجدول (4-1): المونوميرات في حالة بولي (إيثر الفينيلين)

المونومير	ملاحظات
2،6-كزيلينول	القياسي
2،3،6-ثلاثي ميثيل فينول	
2،4،6-ثلاثي ميثيل فينول	مُوقِف السلسلة[7]
p-فينيل فينول	مُوقِف السلسلة[8]
2،6-ثنائي فينيل فينول	
4-برومو -4′،4″-ثنائي هيدروكسي ثلاثي فينيل ميثان	الأنواع فائقة التشعُّب[9]
2-أليل -6-ميثيل فينول	أنواع التصلّد الحراري[10]

2،6- كزيلينول

2،3،6- ثلاثي ميثيل فينول

رباعي ميثيل ثنائي فينيل كينون

4- برومو -4′،4″- ثنائي هيدروكسي ثلاثي فينيل ميثان

الشكل (4-1): مونوميرات مستعملة في پولي(إيثر الفينيلين)

يُسمّى 2،6-ثنائي ميثيل فينول باسم 2،6-كزيلينول. تشمل الطرائق الصناعيّة التقليديّة لتحضير 2،6-ثنائي ميثيل فينول تفاعل الفينول مع الميثانول بوجود أوكسيد معدني محفِّز. إنّ الناتج الثانوي الرئيسي لهذا التفاعل هو 2،4،6-ثلاثي ميثيل فينول، الذي يجرى لاحقاً إزالة زمر الألكيل منه، للحصول على 2،6-ثنائي ميثيل فينول. تجري هذه الإجرائيّة وفق ما يلي :

- عمليّة إزالة زمر الألكيل بالبخار المحفّز بمحفّزات أوكسيد التوتياء[11].
- أو بعمليّة أكسدة انتقائية للحصول على پارا-هيدروكسي بنزألدهيد، متبوعة بعمليّة إزالة زمر الفورميل (-CH=O) [13,12].

لقد جرى اقتراح محفّزات على أساس مِتاڤانادات الأمونيوم NH_4VO_3 ونترات الحديد $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$، بهدف الألكلة الانتقائية باستخدام الميثانول في الموقع أورثو -o من الفينول[14]. وفق هذه الإجرائيّة يجري تحقيق مردود قدره 64 في المئة من المنتج الخام 2،6-ثنائي ميثيل الفينول. وبهذه العمليّة تجري إعادة تدوير الفينول و o-كريزول بصفتهما موادّ البدء.

يمكن الحصول على 6،2-ثنائي ميثيل فينول من حلقي الهكزانون [15]. التفاعل مبيّنٌ في الشكل (4-2). تؤدّي عمليّة البلمرة المؤكسِدة لمركّب 6،2-ثنائي ميثيل فينول إلى تكوين بوليمير بولي (6،2-ثنائي فينيل-1-4-أوكسيد الفينيلين)، وهو شبيه تامّ العطريّة لبوليمير PPE. يجري الحصول على 4-برومو-4′،4″-ثنائي هيدروكسي ثلاثي فينيل ميثان من تفاعل پارا-برومو بنزألدهيد مع مولين اثنين من الفينول [9].

2.4. البلمرة والتصنيع

هنالك ثلاث طرائق معروفة للبلمرة هي :

- التقارن المؤكسِد.
- البلمرة الجذريّة.
- تفاعل أولمان (Ullmann).

لقد جرى استعراض الجوانب المختلفة للبلمرة المؤكسِدة لمركّبات الفينول استعراضاً شاملاً [5]. يجري إنتاج بوليمرات PPE الأكثر شيوعاً بالتكاثف الذاتي للفينول وحيد التكافؤ بوجود الأوكسجين ومحفّز معقّد معدن-أمين. يمكن لأيّ من المنغنيز أو النحاس أو الكوبالت أن يؤدي دور المعدن في المحفّز. ولكنّ استعمال شاردة Cu^{+} هو الأكثر شيوعاً. فمثلاً يمكن تحضير المحفّز بتحريك بروميد النحاسي وثنائي-n-بوتيل أمين في التولوين [16].

إلى جانب مركّبات بروميد المعادن القلوية، يمكن استعمال أملاح الأمونيوم الرباعيّة، مثل كلور ميثيل ثلاثي-n-أوكتيل أمونيوم [17]، بصفتها مركّبات مُعزّزة. إنّ طبيعة البروميد المعدني ليست مهمّة على وجه الخصوص. ويمكن استعمال مركّبات مُعزّزة أخرى مثل ثنائي فينيل غوانيدين بالاشتراك مع البروميد أو أملاح الأمونيوم الرباعيّة.

تجري البلمرة بالتقارن المؤكسِد. إنّ الآليّة الأساسيّة مبيّنة في الشكل (4-3). عند درجات حرارة حوالى 100 درجة مئويّة وفوقها تتكوّن كميّات محسوسة من مركّبٍ ثنائي فينوكينونيٍّ هو رباعي ميثيل ثنائي فينيل كينون (TMDQ). تجري العمليّة بوجود مذيب عضوي. المذيبات المفضّلة هي المذيبات العطريّة مثل البنزين والتولوين والكزيلين و o-ثنائي كلوروبنزين. ومع ذلك يُستعمل أيضاً كلٌّ من رباعي كلور الميثان، وثلاثي كلور الميثان، وثنائي كلور الميثان، و1،2-ثنائي كلور الإيثان، وثلاثي كلور الإيثيلين.

الشكل (4-2): اصطناع 2،6-ثنائي ميثيل فينول من الكزانون الحلقي مروراً بثلاثة إيزوميرات وسيطة[15]

الشكل (4-3): التقارن المؤكسِد لـ 2،6-ثنائي ميثيل فينول

تجري البلمرة بدرجة حرارة تزيد قليلاً على درجة حرارة الغرفة، من $35^{o}C$ حتّى حوالى $55^{o}C$، مع درجة حرارة أعلى قرب نهاية التفاعل. يجري إيقاف التفاعل بإزالة المحفّز من المزيج المتفاعل. ويضاف إلى المزيج المتفاعل بروميد معدن قلوي لاعضوي، أو بروميد معدن قلوي ترابي بصفته مُعزّزاً.

يمكن إنتاج بولي(إيثر الفينيلين) ذي وزن جزيئي عالٍ ولزوجة جوهريّة (IV) قدرها $0.70\,dl\,g^{-1}$ في محلول كلور الميثيلين بدون ترسّب المعقّد المحفّز. تجري بعد ذلك إزالة المحفّز إمّا بالاستخلاص باستعمال حمض مائي، يزيل مركّبتيّ المحفّز الأمينيّة والشاردة المعدنيّة في آن معاً، أو بالمعالجة بعامل تعقيد (Chelating agent)، مثل الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخل [18].

يوضّح الجدول (4-2) التأثير المُجمَل لأملاح رباعي ألكيل الأمونيوم وثنائي فينيل الغوانيدين على معدّل البلمرة. إنّ آليّة تحضير PPE المشتملة على إرجاع Cu^{2+} ثُمّ استرجاعه لإعادة تكوين المحفّز معقّد Cu^{+} أمين، تمثّل آليّة صديقة للبيئة.

الجدول (4-2): معدّل البلمرة في حالة PPE مع مُعزّزات [17]

كزيلِنول mol-% [a]	اللزوجة الجوهريّة $[dl\,g^{-1}]$ بعد مرور 60 دقيقة	90 دقيقة	120 دقيقة
0.00	0.25	0.44	0.55
1.20	b	b	0.12
0.16	0.27	0.58	0.72
0.08	0.27	0.52	0.67
0.04	0.26	0.51	0.68
0.02	0.29	0.51	0.62
2.00	b	b	b

تركيز كزيلِنول يساوي 17 في المئة عند $30^{o}C$.

النسبة الجزيئيّة

(كزيلِنول : $CuCl_2$: $Na\,Br$: ثنائي بوتيل أمين)= $(12:2:1:200)$

[a] مولات لكلّ مولٍ من ملح النحاس، كلور ميثيل ثلاثي-n-أوكتيل أمونيوم.

[b] لا يوجد بوليمير.

يزيد استعمال محفّزات نحاسيّة من معدّل استعمال الأوكسجين في المراحل المبكّرة من تفاعل البلمرة. وانخفاض تركيز الأوكسجين في الحيّز الرأسي من المُفاعل يساعد في تخفيض خطر وقوع حريق أو انفجار في المُفاعل. كما إنّ تفاعل البدء الأكثر سرعة مع المحفّز النحاسي يؤدّي أيضاً إلى انخفاض كميّة المونومير غير المتفاعل، وكميّة TMDQ

المتولّدة. في بعض الحالات، وتحديداً عند تحميل الوظائف، يكون تكوّن TMDQ مرغوباً. ولقد جرى تطوير محفّزات قابلة للانحلال في الماء بهدف تقنيات البلمرة في محاليل مائيّة[19]. هذا الموضوع مفصّل في المقطع 8.4.

يمكن التحكّم بالوزن الجزيئي بإضافة موقِفات السلسلة. عموماً، تُخفِّض الفينولات المستبدلة في الموقع پارا، التي غالباً ما تكون موجودة كشوائب، الوزن الجزيئي. يعمل حمض 4،4′-بيس-(4-هيدروكسي-3،5-ثنائي ميثيل فينيل) بنتانويك بهذه الطريقة. وكذلك فإنّ 2،4،6-ثلاثي ميثيل فينول يعمل أيضاً مُوقِفاً للسلسلة[7]. وبالمقابل فإنّ موقعاً حرّاً أورثو يسعى إلى تفاعلات تشعيب.

أثناء عمليّة التقارن المؤكسِد يمكن للمحفّز الأميني أن يصبح، على نحو متكرّر، مرتبطاً كيميائياً ببولي (إيثر الفينيلين). تؤثّر زمر الأمينو هذه تأثيراً سلبيّاً في مقاومة الصدم في البوليمير النهائي[20]. يمكن تحسين التركيبة من جهة مقاومة الصدم، بإزالة أو تعطيل نسبة مهمّة من مركّبات الأمينو. تسمّى البوليميرات المعالجة بهذه الطريقة أحيّاناً باسم بوليميرات PPE المعطّلة.

4.0.2.4. **بولي (إيثر الفينيلين) الفائق التشعّب**

يمكن تحضير بوليميرات PPE فائقة التشعّب ذات زمر فينوليّة نهائيّة من 4-برومو-4′،4″-ثنائي هيدروكسي ثلاثي فينيل ميثان باستعمال تفاعل أولمان معدّل[9]. تجري معالجة المونومير بكربونات البوتاسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم بصفته أساساً. يُستعمل كلوريد النحاس محفّزاً في محلولٍ لا بروتوني، وتحديداً، ثنائي ميثيل سُلفوكسيد أو سُلفولان. تتراوح درجات التشعّب بين 48 في المئة و71 في المئة. ويمكن بسهولة تعديل زمر الفينول النهائيّة.

باستعمال ثلاثي فينيل فوسفين وثنائي إيزوبروبيل آزو ثنائي كربوكسيلات يمكن تعليق زمر إيثر نهائيّة متنوّعة مثل زمر ميثوكسي مع ميثانول، وزمر 2-ميثوكسي إيثوكسي نهائيّة مع إيثيلين غليكول وحيد ميثيل إيثر، وغيرها.

تجد البوليميرات الفائقة التشعّب تطبيقاتها في الريولوجيا كمُعدِّلات، وإضافات للمعالجة، وطلاءات وذلك بصفتها مواد مُجمّلة، أمّا بصفتها موادّ حاملة للوظائف فنجد لها تطبيقات كمحفّزات وكمُحسّات[21].

1.2.4. بوليمير پولي(إيثر الفينيلين) الحامل للوظائف

يفيد تحميل الوظائف في تحسين توافق PPE مع غيره من البوليميرات، وفي ربط زمر فاعلة بالسلسلة الرئيسة. يمكن إنجاز تحميل الوظائف بطرائق متنوّعة، وتحديداً :

1. تفاعلات إعادة التوزيع،
2. المعالجة بمركّبات البيروكسيد،
3. المعالجة بمركّبات الڤينيل،
4. المعالجة بعامل تغطية (Capping agent)،
5. تحميل الوظائف للصهارة في باثق.

المركّبات المستعملة بهدف التوافقيّة ملخّصة في الجدول (4-3).

1.1.2.4. إعادة التوزيع باستعمال الفينول

يتمثّل أحد العوائق، في وجه مزج PPE براتنجات أخرى، في الافتقار إلى التوافقيّة بين الراتنجات. يتجلّى هذا الافتقار إلى التوافقيّة، بالميل إلى انفصال الصفيحات، أو بخواص فيزيائيّة رديئة مثل ضعف الليونة.

تتمثّل إحدى الطرائق المفيدة لتحسين التوافقيّة بين الراتنجات بإدخال مونوميرات مشتركة مناسبة في السلسلة. وتتمثّل طريقة أخرى بتعديل الزمر النهائيّة في البوليمير. يمكن الحصول على راتنجات پولي(إيثر الفينيلين) الحاملة للوظائف بتفاعل إعادة توزيع مع مركّب فينولي حامل للوظائف وذلك في تفاعل البلمرة[27]. في تفاعل إعادة التوزيع لـــ PPE من مركّبات الفينول، يتفرّق PPE إلى سلاسل أقصر حيث المركّب الفينولي متضمّن في الـــ PPE.

لبدء تفاعل إعادة التوزيع، تجري إضافة TMDQ أو ثنائي فينيل كينون. يُصنع TMDQ من 2،6-ثنائي ميثيل فينول بتقارن مؤكسِد. يسمّى TMDQ أيضاً باسم الديمير الخلفي. ولكن من المفضّل توليده في المكان أثناء عمليّة التقارن المؤكسِد. لهذا السبب يجري اختيار شروط التفاعل المواتية لتكوين TMDQ. عند رفع مستوى المونوميرات في المراحل الأولى من الأكسدة، تُنتَج مستويات أعلى من TMDQ. إضافة إلى ذلك، فإنّ بطء

تفاعل البدء بوجود محفّز نحاسي يؤدّي إلى زيادة تراكم المونوميرات غير المتفاعلة، ومن ثَمّ إلى زيادة كميّة TMDQ.

الجدول (4-3): مركّبات مستعملة بهدف التوافقيّة

المركّب	المراجع
أنهيدريد الماليك	22
حمض الفوماريك	22
أنهيدريد السيتراكونيك	22
أنهيدريد الميتاكريليك	23
إبيكلوروهيدرين	24
إبيبروموهيدرين	24
غليسيديل توسيلات	24
إبوكسي كلورو تريازين	25
كلوريد البنزويل	25
كلوريد حمض أنهيدريد ثلاثي الملِيتيك	26

يجري تفاعل إعادة التوزيع بدرجة حرارة ترتفع حتّى $150^{o}C$. بهذا الأسلوب يجري الحصول على راتنجات ذات وزن جزيئي منخفض، ولزوجة جوهريّة بين $0.08\,dl\,g^{-1}$ و $0.16\,dl\,g^{-1}$. وإذا لم تجرِ إضافة مركّب فينولي حامل للوظائف في مرحلة إعادة التوزيع، يجري تضمين TMDQ في البوليمير PPE، وهذا ما يقود إلى بوليمير PPE ذي محتوى هيدروكسيلي عالٍ.

2.1.2.4. المعالجة باستعمال مركّبات الڤينيل

يمكن تحضير بوليمير PPE حامل للوظائف، بترك PPE يتفاعل مع أنواع تحتوي على كلٍّ من رابطة $C=C$، وكِسرة فعّالة مثل هيدروكسيل أو حمض أو أنهيدريد أو أمين، أو إيميد، أو إبوكسي أو غيرها. تشمل الأمثلة على أنواع الحمض أو الأنهيدريد كلاً من أنهيدريد الماليك وحمض الفوماريك وأنهيدريد السيتراكونيك [22].

لمزج PPE بأنظمة راتنجيّة تنطوي على تفاعلات إنضاج أو بلمرة، تشمل تفاعلات جذريّة، من المفضّل العمل على بوليمير PPE يحتوي على عدم إشباع أليفاتي متبقّي، وزمر نهائيّة فينوليّة مغطّاة في آن معاً. وبهدف تحقيق توزيع مُناسب في حاضنة أخرى يجب أن تكون لزوجة نوع PPE هذا منخفضة.

يمكن إدخال الكِسَر غير المُشبعة بتفاعل زمر الهيدروكسيل في PPE مع أنهيدريد الميتاكريليك. يُجرى التفاعل في محلول تولوين. ويستعمل 4-ثنائي ميثيل أمينو بيريدين أو 4-ثنائي ميثيل بوتيل أمين بصفته مُحفّزاً [23]. يبيّن الشكل (4-4) تفاعل التغطية.

يحدث تكوّن الإستر بين زمرة نهائيّة فينوليّة من PPE وزمرة كربوكسيليّة من أنهيدريد الميتاكريليك. ويمكن بيسر تحقيق تغطية عالية الكفاءة بالنسبة إلى عدم الإشباع الأليفاتي. بدلاً من التولوين يمكن إجراء تفاعل التغطية في مونومير ستيرني. ويمكن استعمال المزيج في تصلّد حراريّ لاحق. وعندما لا تكون هناك حاجة إلى عزل بوليمر PPE المغطّى بمعالجة لاحقة، يُلاحظ نقصان في اللون [32].

3.1.2.4. طرائق أخرى لتحميل الوظائف

يمكن تحضير PPE الحامل للوظائف بواسطة عامل أكسدة، مثل ثنائي بنزويل بيروكسيد، أو بواسطة مزيج من البيروكسيد والفينول مثل بيسْفينول A [22]. تشبه هذه العمليّة عمليّة إعادة التوزيع.

يمكن بيسر تحضير PPE بنهايات مغطّاة بالبنزوات بالسماح لزمر الهيدروكسيل الطرفيّة في PPE أن تتفاعل مع كلور البنزويل في الكلوروفورم [25]. ويمكن إدخال زمر أنهيدريد ثلاثي الملِيتيك بالتفاعل مع كلوريد حمض أنهيدريد ثلاثي الملِيتيك [26]. يُستعمل هذا العامل المحرّض لتحقيق توافقيّة PPE مع بوليمير بولي (أميد) (PA). ولقد جرى اقتراح عدّة كلوريدات أسيلية (حمضية) لتحميل PPE بالوظائف [33].

الشكل (4-4): تفاعل التغطية لپولي(إيثر الفينيلين) مع أنهيدريد الميتاكريليك.

يُعتبر PPE مادّة خصبة لإجراء تعديلات كيميائيّة على سلسلتها الرئيسة، إمّا على حلقة الفينيل أو على زمرة الميثيل. يمكن تعديل السلسلة الرئيسة لــ PPE بطرائق متنوّعة. الأكثر شيوعاً هي إدخال زمر حمض السُلفونيك، الذي يمكن أن يُجرى بواسطة حمض الكلوروسُلفونيك. يبيّن الجدول (4-4) طرائق أخرى لتعديل السلسلة الرئيسة. تُستعمل هذه الطرائق أساساً في تحضير أغشيّة وستُناقش في هذا المقطع بعينه. يقود التعديل بالبَرَوْمَة متبوعاً بالألكاينيلية إلى بوليميرات تحتوي ألكاينات مُستبدَلة على الحلقة العطريّة [29].

2.2.4. البوليميرات المشتركة

يمكن أن يُستعمل PPE ذو الوزن الجزيئي المنخفض، المُحمّل بالوظائف من زمر الميتاكريليك بصفته مونوميراً ضخماً (Macromonomer) ذا زمرة ڤينيل متدلّية [34]. يمكن لسلاسل PPE أن تمتلك نهايتين مغطاتين توفّران موقعَيْ تفاعل لتكوّن تشبيك تصالبي. كما إنّ المزائج من PPE وحيد الغطاء مع سلاسل PPE تحمل نهايتين مغطّاتين أو أكثر مفيدة أيضاً. تمكن بلمرة PPE، المتمتّع بمثل هذه النهايات المغطاة، بلمرة مشتركة مع مونوميرات الستيرين والأكريلونيتريل. ولقد جرى تبيان أنّ البلمرة بالمعلّقات هي تقنيّة بلمرة مناسبة.

الجدول (4-4): تعديل السلسلة الرئيسة والسطح في پولي(إيثرالفينيلين)

الطريقة	العامل المحرّض
السلفنة	حمض الكلوروسُلفونيك
المَثْيَلة الكلورية	إيثر ميثيل كلوروميثيل [28]
البَرْوَمَة ثُمّ الألكاينيلية	عوامل محرّضة متنوّعة [29]
زرع السطح	
التثبيت الأنزيمي	أنزيمات متنوّعة [24]
السيللة	ثلاثي ميثيل كلوروسيلان [30]
النَّتْرتةاالأَمْينة	31
الإيثرة	ميثانول، إيثر إيثيلين غليكول أحادي ميثيل [9]

بوجود نهاية مغطّاة واحدة، جرت مُكاملة PPE مع وحدات الستيرين والأكريلونيتريل لتكوين بنية على هيئة مشط تكوّن قِطَعُ PPE أسنان المشط فيها. بدون النهايات المغطّاة، تسعى زمر الهيدروكسيل على سلاسل PPE إلى تثبيط تفاعل مونوميرات الستيرين. يمكن أن نتوقّع أن يزداد التشبيك مع PPE المحمّل بوظائف مُتعددة. تكون عادة كميّة PPE ذي النهايات المغطاة المُدخَلَة في التفاعل حوالى 10 في المئة إلى 15 في المئة.

تزداد درجات حرارة الانتقال الزجاجي للبوليميرات المشتركة بازدياد مستويات PPE، وتتراوح من $144^{o}C$ إلى $170^{o}C$. تتمتّع البوليميرات المشتركة بميّزة كونها قابلة للانحلال في الراتنجات الستيرينيّة مثل البوليمير المشترك ستيرين أكريلونيتريل، فينتج من ذلك تركيبة تحتفظ بالخواص الإيجابيّة لـــ PPE، وخصوصاً تبطيء ظهور اللهب، ودرجة حرارة انتقال زجاجي مرتفعة نسبياً.

3.2.4. المزائج

يصعب التعامل مع بوليمير PPE الخالص بالبثق أو القولبة بالحقن. إذ تبقى اللزوجة مرتفعة حتّى عند درجات حرارة $300^{o}C$ إلى $350^{o}C$. ويجب اتخاذ احتياطات خاصّة للإقلال من تفاعلات الأكسدة. يمكن حلّ هذه المعضلة المتأصّلة بمزج البوليمير مع بوليميرات أخرى. يبيّن الجدول (4-5) المزائج الموصوفة في الأدبيات بعينها.

الجدول (4-5): المزائج التي تحوي پولي(إيثر الفينيلين)

المركّب	المراجع
پولي(ستيرين)	36,35
پولي(أميد)	37
پولي(سلفيد الفينيلين)	38
پولي(إثيلين)	26
سيليكون	36
پولي(ستيرين) (PS) المُبَرْوَم	39

1.3.2.4. المزائج القابلة للامتزاج

تمكن دراسة قابليّة الامتزاج بتقنيات متنوّعة، مثل قياس كميّة الحرارة بالمسح التفاضلي، والاستعانة بالمجهر الإلكتروني، والتحليل الحراري الميكانيكي، وقياس اللزوجة. يُظهر المزيج القابل للامتزاج درجة حرارة انتقال زجاجي منفردة. إنّ تقنية قياس اللزوجة تقنيّة فعّالة وسريعة وزهيدة الثمن لتوضيح المفاعيل المتبادلة بوليمير\بوليمير.

إنّ مزائج PPE مع پولي (ستيرين) PS هي مزائج متجانسة. يخفض المزج درجة حرارة التصنيع. ويعدّ نوريل ®Noryl أحد هذه المزائج وقد قُدّم عام 1966. يمتزج PPE مع پولي (ستيرين) المُبَرْوَم بنسبة PPE تفوق 75 في المئة[39].

يخفّض كلّ من الپولي (ستيرين) وراتنجات البوليميرات اللاأليفاتية الحلقية المشبعة، وفينول التربين اللزوجة، ويعطي انسيابيّة عالية للتركيبة الناتجة. لهذا السبب تسمّى هذه البوليميرات المُضافة في بعض الأحيان مُعزّزات الانسياب أو التدفّق. لهذه المواد بعض الآثار السلبيّة، فهي تسبب انخفاض درجة حرارة الانحراف الحراري للمُنتَج (Heat deflection temperature) وتزيد قابليّته للاشتعال. ولقد جرى وصف تركيبات راتنجيّة عالية الدفق من پولي (إيثر الفينيلين)[40]. تمتاز البوليميرات الشجريّة التشعّب المؤسّسة على قاعدة البولي إسترات مع مركبات متعددة وظائف الهيدروكسي بكونها فعّالة بكميّات أقلّ بالمقارنة مع مُحسّنات الانسياب الشائعة[41]. إضافة إلى ذلك، فلقد جرى عرض مزائج غير متجانسة من PPE مع PA.

2.3.2.4. التوافقيّة

يمكن تحقيق تحسين في التوافق بين PPE وغيره من المركّبات في مزيج بالمعالجة بأنهيدريد الماليك، أو حمض الفوماريك، أو N-فينيل مالإيميد وغيرها من المركّبات.

لقد جرى بثق مزائج من PPE وPS أو البوليميرات المشتركة التعاقبية: ستيرين بوتاديين ستيرين، مع أنهدريد ماليك من حمض الفوماريك للحصول على مزائج متوافقة[35]. وبالمثل، يمكن بثق PPE ذي زمر غليسيديل متدليّة مع بوليمير پولي (أوليفين) بزمر أنهيدريد، بثقاً مشتركاً[25]. ويمكن زرع PPE على بوليمير پولي (إيثيلين) بعجن صهارة كلا البوليميرين المعدّلين بوجود رابط مثل ثنائي أمين الفينيلين. كلا البوليميرين معدّلٌ بأنهيدريد الماليك. ويجري الزرع مكانياً. يمكن للأمينات أن تعزز تَحسُّنَ بعض الخواص الفيزيائيّة، عند استعمالها إلى جانب موافقات متنوعّة[26].

إنّ البوليميرات المشتركة العشوائيّة من الإثيلين/حمض الأكريليك مناسبة للزرع[25]. ويعتبر أسيتات المغنزيوم رباعي هيدرات محفّزاً يفيد في تحفيز تفاعلات الأسترة بين زمر OH النهائيّة في PPE وزمر COOH من كِسارة حمض الأكريليك المتدليّة.

إذا جرى تحميل PPE بالوظائف من أنهيدريد الماليك، باستعمال مبخّر خاص لأنهيدريد الماليك، بحيث تجري التغذية بأنهيدريد الماليك في الحالة الغازيّة وتحت شروط خاملة، حصلنا على مواد ذات درجات لونيّة مُحسّنة[42].

4.2.4. راتنجات التصلّد الحراري

إنّ تركيبات راتنجات التصلّد الحراري القابلة للإنضاج والمحتوية على PPE مفيدة في التطبيقات الكهربائيّة لأنها تتمتّع بثوابت عزل كهربائية صغيرة. تستعمل مثل هذه التركيبات بصفتها أليافاً مركّبة مقوّاة سابقة التشريب، كالصفائح المغلّفة بالنحاس المناسبة للوحات الدارات المطبوعة (PCB).

يستعمل PPE محمّل بالوظائف حتّى يؤدّي دوراً في تفاعل التصلّد الحراري. الجزء القابل للإنضاج هو راتنج إيوكسيديّ. ويفضّل في حالة لوحات الدارات المطبوعة، استعمال تركيبة مبطّئة للهب، مثل راتنج إيوكسي على أساس بيس فينول A ثنائي غليسيديل إيثر رباعي برومو بيس فينول A[22, 43].

يمكن في مرحلة أولى ربط زمر غليسيديل إلى PPE، بزيادة كميّة زمر الهيدروكسيل المتدليّة، بتفاعل إعادة توزيع مثلاً. ثُمّ يسمح في مرحلة ثانية لزمر الهيدروكسيل هذه بالتفاعل مع إبيكلورهيدرين [24]. ولقد جرى الادعاء بأنّ الإبيبروموهيدرين و توسيلات الغليسيديل هما أيضاً مفيدان كمواد متفاعلة.

يمكن استعمال PPE الحامل للوظائف بصفته راتنج تصلّد حراري، بالاشتراك مع راتنجات إبوكسي في الطلاءات المسحوقيّة (Powder coatings) [7]. كما تمثّل راتنجات إحكام إغلاق الأجزاء الكهربائيّة حقلاً آخر من التطبيقات [44].

لقد تمّ وصف نوع آخر من التصلّد الحراري جرى فيه حلّ راتنجات الـــ PPE في راتنجات إبوكسي. هناك تشكيلة من البوليميرات يمكن حلّها في راتنجات إبوكسي [45]. لتسهيل إمكانيّة معالجة PPE، يجري حلّه في راتنج إبوكسي بصفته مُعيناً على المعالجة. بعد المعالجة بالعجن يجري إنضاج راتنج الإبوكسي. بعكس المقاربات الأخرى التي يؤدي فيها البوليمير المتلدّن حرارياً دور مُقسٍّ لحاضنة الإبوكسي، يمكن ضبط كميّة راتنج الإبوكسي المضافة ليكوّن بوليمير PPE الطور المستمرّ في الحالة النهائيّة.

تعطي البلمرة المؤكسِدة لـــ 2-أليل-6-ميثيل فينول مع 2،6-ثنائي ميثيل فينول بوليميرات تصلّد حراري قادرة على الإنضاج الحراري. تعطي البلمرة المشتركة بوليميرات مشتركة ذات أوزان جزيئيّة مرتفعة مع متوسط عددي M_n حوالى $50,000\,\mathrm{Dalton}$. وللبوليميرات توزيعات وزن جزيئي واسعة فيها M_w/M_n حوالى 35. يمكن تحقيق تشبيك تصالبي للبوليميرات الطليعيّة بالمعالجة الحراريّة واختياريّاً مع 2،5-ثنائي ميثيل-2،5-ثنائي (ترت-بوتيل بيروكسي)-3-بوتان [10]. من المتوقّع أن تكون هذه المواد مفيدة في تطبيقات لوحات الدارات المطبوعة للسرعات والتواترات العالية.

5.2.4. أنماط أخرى متعلّقة بما سبق

يمكن الحصول على بولي (2،6-ثنائي فينيل-1،4-فينيلين أوكسيد) (P3O) من بلمرة 2،6-ثنائي ميثيل فينول. مقارنة بـــ2،6-ثنائي ميثيل فينول فإنّ كمون أكسدة 2،6-ثنائي فنيل فينول أعلى. ويلزم للبلمرة درجات حرارة أعلى [2].

إنّ درجة حرارة الانتقال الزجاجي لبوليمير P3O هي $230^{o}C$، ودرجة انصهاره هي $480^{o}C$. وبعكس PPE فهو يتبلور بيسر من الصهارة[47]. كما يُبدي استقراراً حرارياً ممتازاً في الهواء أو تحت جو من الآزوت.

نظراً إلى ارتفاع درجة انصهاره، فإنّه من غير الممكن معالجة P3O بتقنيّات القولبة بالحقن أو البثق. ولكن يمكن تصنيع أغشية P3O بتقنيّات صب المحاليل، أو ألياف P3O بتقنيات الغزل الرطب. تصبح هذه المواد عند التوجيه أو المعالجة الحراريّة غير قابلة للانحلال.

الجدول (4-6): خواص بوليمير پولي(إيثر الفينيلين) الصرف[46]

الخاصّة	القيمة	الواحدة	المقياس
الكثافة	1.06	$g\,cm^{-3}$	
مُعامل الشد	2.7	GPa	ASTM D638
استطالة الشد عند الانهيار	20 – 40	%	ASTM D638
مقاومة الانحناء	114	MPa	ASTM D790
درجة حرارة الانتقال الزجاجي	205	^{o}C	
درجة حرارة الانصهار	267	^{o}C	

3.4. الخواص

يتراوح المتوسط العددي للوزن الجزيئي لبوليمر PPE عموماً بين 3000 و 40000 دالتون. وهو أساساً بوليمير لا متبلور عند تبريده من الصهارة. ويقبل الانحلال في الكلوروفورم، والبنزين والتولوين. يبيّن الجدول (4-6) بعض خواص PPE الصرف. ولكن غالباً ما يُستعمل PPE في مزيج لأجل التمكّن من معالجته. يسرد الجدول (4-7) خصائص مزيج PPE/PS.

1.3.4. الخواص الميكانيكيّة

تُظهر الأجزاء المقولبة استقراراً جيّداً في أبعادها. ينشأ ذلك من الصغر النسبي لثابت التمدّد الحراري. يبيّن الجدول (4-7) غير ذلك من الخصائص الميكانيكيّة لـــ PPE القابل للقولبة.

الجدول (4-7) : خواص مزيج لپولي(إيثر الفينيلين)[48a]

الخاصّة	القيمة	الواحدة	المقياس
الكثافة	1.06	$g\,cm^{-3}$	ASTM D792
معدّل الانسياب الكتلي للصهارة[b]	9.2	g/ 10 min	ASTM D1238
تقلّص القالب، الانسياب الخطي[c]	7×10^{-3}	cm/ cm	ASTM D955
امتصاص الماء، 24 ساعة	0.06	%	ASTM D570
مُعامل الشد	2.86	GPa	ASTM D638
مقاومة الشد عند الانهيار	49.6	MPa	ASTM D638
استطالة الشد عند الخضوع	7.2	%	ASTM D638
استطالة الشد عند الانهيار	28	%	ASTM D638
مقاومة الانحناء	90.0	MPa	ASTM D790
صدم آيزود المثلوم $(23^{o}C)$	214	$J\,m^{-1}$	ASTM D256
ثابت العزل الكهربائي (60Hz)	2.56		ASTM D150
دليل الأوكسجين	22	%	ASTM D2863

[a] نوريل Noryl®731، جنرال إلكتريك

[b] $(289^{o}C/5.0kg)$

[c] 3.18 mm

2.3.4. الخواص الحراريّة

نحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة عند المعالجة وذلك بسبب ارتفاع درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g. إنّ درجة حرارة الانتقال الزجاجي لـــ PPE النقي تساوي $205^{o}C$ ودرجة الانصهار تساوي $267^{o}C$. المسألة الحاسمة هي في تجاوز التحلّل المؤكسِد أثناء عمليّة الصهر. لذلك تستعمل مزائج PPE، وبالتفضيل مع PS.

لقد اكتُشِف أنّه في مزائج مكوّنة من PPE وPS سينديوتاكتي، فإنّ بوليمير PPE يُسبب فقدان بوليمير البولي (ستيرين) لبعض من استقراره في منطقة التدهور الحراري (Thermal degradation)[49]. تشير المطيافيّة تحت الحمراء إلى أنّ PPE يمرّ بإعادة ترتيب يجري فيها كسر رابطة الإيثر ويُعاد تكوين السلسلة بزمرة الميثيل، وذلك قبل ظهور فقدان الكتلة.

ولأنّ درجات حرارة التدهور الحراري للپولي (ستيرين) السينديوتاكتي هي في المجال نفسه الذي تقع فيه إعادة الترتيب هذه، فمن المعقول أن يتدخّل الپولي (ستيرين) السينديوتاكتي في عمليّة إعادة ترتيب PPE بعمليّة إنهاء تصالبي. وهكذا تجري إعاقة عمليّة إعادة الترتيب، وينخفض استقرار المزيج.

3.3.4. الخواص الكهربائيّة

يُبدي PPE قوّة عزل كهربائي (Dielectric strength) مرتفعة. لذلك يمكن استعماله كهرطيساً (Electret) بوليميرياً [50]. كما يُظهِر PPE الخالص سلوكاً ممتازاً في تخزين الشحنات، وهو أفضل في ذلك من الپولي (بروبيلين) والپولي (إيثر إيميد) .

4.4. الإضافات الخاصّة

1.4.4. معدِّلات الصدم

كما ذكرنا بتوسّع فإنّ PPE لا يُستعمل بشكل أساسي كما هو، بل في مزائج بوليميريّة وفي بوليميرات مشتركة لتسهيل عمليّة التصنيع. ولكنّ بعض هذه البوليميرات المشتركة يؤدّي أيضاً دور معدّل للصدم، مثل البوليميرات المشتركة التعاقبية من الستيرين والإثيلين، والبوتيلين والبروبيلين [51]. وبالطبع، يمكن تحسين الصدم باستعمال الپولي (ستيرين) عالي الصدم (HIPS) عوضاً عن الپولي (ستيرين) العادي في المزائج. تشمل معدّلات الصدم الأخرى المواد المطّاطيّة مثل الپولي (أوكتينيلين) ومطاط المونومير إثيلين بروبيلين ديين [52].

2.4.4. الألياف

لقد جرت محاولات عدّة لزيادة صلابة تركيبات قولبة PPE وذلك بخلط ألياف مقوّية مكوّنة من موادّ عضويّة أو لاعضويّة في الراتنج. حتّى إننا نجد عام 1974، اقتراحاً لاستعمال الألياف الزجاجيّة موادّ مقويّة [54,53]. ولتحسين التصاق بين الألياف والحاضنة في التركيبة، فقد جرت الإشارة إلى ألياف غير موحّدة الأبعاد مع مركّبات سيلوكسان

تحتوي على روابط $Si-H$ [55]. تفيد معالجة الألياف بالڤينيل سيلان أو γ-غليسيدوكسي بروبيل-ثلاثي ميثوكسي سيلان في تحسين الالتصاق[56].

هناك طريقة أخرى مستعملة لتعديل سطح الألياف المقوّية، تعتمد على المعالجة بمركّبات الأمينو ألكيل سيلان، مثل γ-أمينو بروبيل ثلاثي إيثوكسي سيلان. ولقد أُدمجت الألياف الزجاجيّة التي جرت معالجتها بهذه الطريقة في العديد من التركيبات المحتوية على PPE. إضافة إلى ذلك، فإنّه دوماً من الضروري تعديل تركيب الحاضنة المتلدنة حرارياً لربط الألياف بالحاضنة. وغير الألياف الزجاجيّة، فقد استُعملت للتقوية ألياف الكربون، مثل ألياف الكربون المطليّة براتنج إيوكسي[57].

3.4.4. مُبطّئات اللهب

إنّ تركيبات PPE وPS ليست بشكلٍ طبيعي مبطّئة للّهب. هناك حالات نرغب فيها بإعطاء درجة من تبطيء اللهب للتركيبة حتّى تكون المواد المقولبة أقدر على مقاومة الاحتراق أو الانصهار عند تعرّضها لدرجات حرارة عالية، أو توضع إلى جانب اللهب. في الأصل، لقد جرى تفضيل مبطئات اللهب الهالوجينيّة على تلك المؤسّسة على الفوسفات، لأنّ الأولى تُظهر تصدّعاً أقلّ عند الإجهاد. لقد تغيّر الأمر الآن لأنّ الهالوجينات قد أوقفت. ومع ذلك فهناك تحريات جارية حول مبطّئات اللهب الحاوية على الهالوجينات، لذلك سنناقش آخر ما جرى التوصّل إليه في مجال مبطّئات اللهب الحاوية على الهالوجينات قبل الانتقال إلى مبطّئات اللهب على قاعدة الفوسفور.

يُركّب البولي (ستيرين) المُبَرْوَم مع ثالث أوكسيد الأنتيموان بصفته مبطّئاً للهب[58]. إضافة إلى ذلك جرى أيضاً استعمال البولي (إيثر الفينيلين) المُبَرْوَم. غير ذلك من مبطّئات اللّهب نجد رباعي برومو حلقي الأوكتان، أو رباعي برومو ڤينيل حلقي الهكسين، أو بيس-(أليل إيثر) رباعي برومو بيس فينول A. في حالة مبطّئ اللهب الأخير تجري إضافة ثنائي كيوميل بيروكسيد بصفته مؤازراً[59] وتُستعمل الإضافات مع عوامل نفخ.

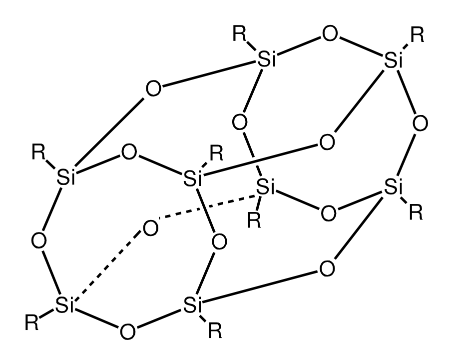
يمكن دمج زمر الهالوجين مباشرة في السلسلة الرئيسة لــ PPE. بالنتيجة، فقد جرى تكاثف مركّبات ثلاثي برومو فينول للحصول أوكسيد بوليفينيلين المُبَرْوَم[60]. من الواضح أنّ آليّة تكون البوليمير مختلفة عن آليّة التقارن المؤكسِد. تجري عمليّة التكاثف بوجود

هيدروكسيد الصوديوم بدرجة حرارة أخفض من درجة حرارة الغرفة عند البدء. بعد التكاثف يكون من الضروري إجراء معالجة إزالة اللون، ويستعمل الهيدرازين لهذه الغاية.

لقد عُزِيَت مشاكل التآكل في القولبة إلى مُبطّئات اللهب على قاعدة PPE المُبَرْوَم عند إجراء المعالجة بدرجة حرارة مرتفعة. وأكثر من ذلك، يمكن أن يكون لهذه المبطّئات تأثيراً سلبياً في الدرجة اللونيّة وفي الاستقرار الحراري للمقولبات.

تُظهر مبطّئات اللهب المبنيّة على قاعدة الفوسفور بعض العيوب. إذ يجب إضافة بعضها بكميّات كبيرة لتحقيق درجة تبطيء اللهب المطلوبة، ولكن عندئذ تظهر بعض الآثار الجانبيّة غير المرغوبة. فمثلاً، يُلدّن ثنائي فوسفات الريزورسينول التركيبة، ويقلّل بشكل ملموس درجة حرارة الانحراف الحراري للتشكيلة[61]. تشمل الأمثلة على مبطّئات اللهب المبنيّة على قاعدة الفوسفور في حالة PPE ما يلي : ثنائي فوسفات الريزورسينول، وبيس فينول A ثنائي الفوسفات، رباعي كزيليل بيبِرازين ثنائي فوسفورأميد، وغيرها. تُظهر الإضافات من الصلصال العضوي مفعولاً تآزريّاً مع الفوسفات فيما يتعلّق بتبطيء اللهب. لهذا السبب، يمكن إنقاص كميّة مبطّئ اللهب الفوسفاتي العضوي، ولكنه يبقى في المجال بين 5 في المئة و30 في المئة.

يتأثّر مدى تبطيء اللهب بطبيعة المزيج[36]. تتحسن انسيابية الصهارة ومقاومة اللهب لتركيبات راتنج PPE تحسناً ملحوظاً بإضافة مركّب خاص من قفص سيل سِسكي أوكسان (Silsesquioxane). يبيّن الشكل (4-5) البنية الأساسيّة لقفص سيل سِسكي أوكسان.



الشكل (4-5) : قفص سيل سِسكي أوكسان

4.4.4. عوامل النفخ

يمكن تقديم عوامل نفخ بهدف توليد الرغويات. إنّ عوامل النفخ المناسبة هي هيدروكربونات معالجة بالهالوجينات ذات درجات غليان منخفضة، وتلك التي تولّد غازات طيّارة بالتحلّل الكيميائي. يتضمّن الصفّ الأخير آزو ثنائي كربون أميد (ADC)، والأملاح المعدنيّة من ADC، و 4،4`-أوكسي بيس-(بنزين سلفونيل هيدرازيد)[34] ويُستعمل بيكربونات الصوديوم، أو كربونات الأمونيوم بأفضليّة مع حمض الليمون[58].

5.4. تطبيقات

لمّا كانت الراتنجات المبنيّة على قاعدة البولي (إيثر الفينيلين) خفيفة الوزن وممتازة من جهة مقاومتها للصدم مقارنةً بالمعدن أو الزجاج، فقد جرى استعمال هذه الراتنجات في حقول متنوّعة تشمل قطع السيّارات، وقطع الأجهزة الكهربائيّة المنزليّة، وقطع تجهيزات الأتمتة المكتبيّة. ولكن تتمتّع راتنجات البولي (إيثر الفينيلين) بقابليّة قولبة سيّئة. لذلك، لا تستعمل هذه الراتنجات منفردة، بل ممزوجة براتنجات على أساس البولي (ستيرين) تامّة التوافق معها[36].

ولكنّ الراتنجات على أساس البولي (ستيرين) أكثر قابليّة للاشتعال من تلك المؤسّسة على البولي (إيثر الفينيلين)، لذلك فإن دمجها معها يؤدّي إلى انخفاض درجة مقاومة الحرارة للمزيج الراتنجي PPE/PS ويجعل المزيج قابلاً للاشتعال. لذلك صار من المرغوب فيه إيجاد طريقة جديدة تتيح قولبة راتنج على أساس بولي (إيثر الفينيلين) بدون دمجه مع البولي (ستيرين). إضافة إلى ذلك فإنّه من المرغوب فيه أيضاً تطوير طريقة لتحقيق قابليّة القولبة ومقاومة اللهب في آن معاً.

1.5.4. قطع السيّارات

توفّر المزائج العاليّة التوافق من PPE وراتنجات البولي إستر الخطيّة تحسينات مفيدة في المقاومة الكيميائيّة اللازمة للتطبيقات في قطع السيّارات. تشمل مثل هذه التطبيقات لوحات الهيكل المقولبة الملدّنة حراريّاً[20]. وتعتبر تركيبات راتنجات PPE الرغويّة مناسبة بوجه خاص لبدائل بنيويّة خفيفة الوزن عن المعدن، وخاصة في صناعة السيّارات.

2.5.4. المواد اللاصقة

يعطي مزج الصهارة لكلّ من البولي (إيثر الفينيلين) والبولي (ستيرين) وراتنجات الإبوكسي القابلة للإنضاج مواد مناسبة للاستعمال بصفتها مواد لاصقة في التطبيقات الإلكترونية[62]. وبوجه خاص فإنّ هذا التركيب مناسب في أغشية الترقيق للتطبيقات الإلكترونية.

من المفضل أن يكون البولي (ستيرين) من النوع HIPS. إذ تُستعمل منضّجات من محفّزات ضوئيّة، مثل N-ميثيل-4-بيكولينيوم سداسي فلوروفوسفات، أو تُستعمل عوامل إنضاج حراريّة. تشتمل المحفّزات الضوئيّة على نوعين عامّين : أملاح الأونيوم، والأملاح الكاتيونيّة العضويّة المعدنيّة. وكلاهما مفيد في إنضاج تركيبة المادّة اللاصقة.

وعندما نرغب بالإنضاج الضوئي مباشرة بعد البثق، أي قبل أن يتبرد البوليمير الملدّن حرارياً ويتصلّب، يمكن تشعيع المبثوق الساخن بالأشعّة فوق البنفسجيّة مباشرة عند فتحة البثق.

3.5.4. الأغشية الفاصلة

إنّ بولي (إيثر الفينيلين) واسع الاستعمال في سيرورات الفصل بالأغشية الفاصلة (Membranes) مثل[63] :

- التناضح العكسي المنخفض الضغط،
- الترشيح النانوي،
- فصل الغازات بالأغشية،
- فصل الأبخرة بالأغشية،
- والكهرليت البوليميري.

تفرّق الأدبيّات بين الأغشية الفاصلة الكثيفة والأغشية الفاصلة المساميّة. ويُجزّأ النوع الأخير إلى أغشية ذات مسامات ماكرويّة، وأخرى ذات مسامات ميكرويّة، وثالثة ذات مسامات نانويّة، وذلك تبعاً لقياس المسامات.

بقطع النظر عن خواص الفصل التي يتمتّع بها الغشاء، فإنّ الاستقرار الميكانيكي والحراري والكيميائي هي موسطات مهمّة في تقدير أداء الأغشية. عموماً، تتعلّق كفاءة الغشاء الفاصل ببنية البوليمير وبالمعدِّلات المستعملة. إنّ PPE مناسب بوجه خاصّ للأغشية وذلك بسبب تمتّعه بحجم حرّ كبير.

إنّ سهولة الحركة الدورانيّة لحلقات الفينيل، تؤدي إلى انتشاريّة ونفاذيّة غاز عاليتين [64]. كما يتمتّع PPE بخواص كارهة للماء نسبيّاً، لذلك فإنّ أداءه لا يتأثّر ببخار الماء كما هي حال المواد المحبة للماء [65].

1.3.5.4. أغشية فصل الغازات

يتبع نفاذ غاز عبر غشاء المعادلة (1-4) التالية :

$$\dot{Q} = k_p \Delta p \frac{A}{l} \qquad (1-4)$$

$\dot{Q}$ معدّل النفاذ كمعدّل تدفّق حجم.

k_p ثابت النفاذ.

Δp انخفاض الضغط عبر الغشاء.

A مساحة الغشاء.

l سماكة الغشاء.

الانتقائيّة $\alpha_{1,2}$ هي نسبة ثابتي النفاذ لغازين (1) و(2). تمكن دراسة المفاعيل المتبادلة بين الغازات والبولي (إيثر الفينيلين) باستعمال المطيافيّة تحت الحمراء [66]. يتغيّر شكل بعض مناطق الامتصاص عند نفاذ بعض الغازات، مثل الميثان وغيره من الهيدروكربونات، عبر الغشاء. ويُسترجَع الطيف الأصلي بالتطهير باستعمال الهيليوم.

تُصبّ الأغشية الكثيفة من محلول، كأن تُصبّ من محلول ثلاثي كلور إيثلين، وغيره من المحاليل. ولقد أُثبت أنّ لدرجة حرارة تبخّر المذيب أثراً ملموساً على خشونة سطح الأغشية وعلى أدائها [68]. تنخفض النفاذيّة مع ارتفاع درجة حرارة تبخّر المذيب.

لقد جرى تعديل أغشية PPE المسلفنة بمبادلة البروتون من الزمر السلفونيّة مع كاتيونات معدنيّة بتكافؤات متنوّعة. بهذه الطريقة يمكن التفصيل حسب الرغبة استقطاب

البوليمير وكثافته. ولقد استُعمل كلٌّ من ثاني أوكسيد الكربون، والميثان، والأوكسجين، والآزوت لاختبار الأداء. إنّ الاستعاضة عن الهيدروجين بكاتيون معدني يزيد النفاذيّة لجميع الغازات. ويُعتقد أنّ هذا ناجم عن انخفاض كثافة التعبئة في الأغشية.

ولكن في سلسلة من الكاتيونات الوحيدة التكافؤ ذات نصف قطر شاردي متزايد، مثل Li^+ ، K^+ ، Cs^+ تتناقص النفاذيّة بالترتيب نفسه في حالة الغازات غير القطبية. الأمر نفسه صحيح في حالة الكاتيونات القلوية الترابية في السلسلة Be^{2+} ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} . لذلك نستنتج أنّ حجم الكاتيون الذي يؤدّي دوراً في زيادة الحجم الحرّ، وتغيّر القطبية كلاهما عاملان مهمّان في الأداء [69]. في حالة PPE المُبَرْوَم تزداد النفاذيّة للغازات مع درجة البَرْوَمة [70].

إن تنقية الغاز الطبيعي تمثّل تطبيقاً محتملاً واسع المدى لعمليّة فصل الغازات. لذلك نرى أنّ يشكّل نظام ثاني أوكسيد الكربون/ميثان موضوع بحث موسّع. ولقد جرت المقارنة بين PPE المُسلفن ومزيج من PPE مع مركّبات الحموض المتعددة المغايرة (Heteropolyacids) (HPA) بالنسبة إلى كفاءتهما في فصل مزائج من ثاني أوكسيد الكربون والميثان [67]. يبيّن الجدول (4-8) معاملات النفاذ والانتقائيّة.

تتعلّق النفاذيّة بطبيعة الغشاء. عموماً يلاحظ انخفاض بمعدّل النفاذيّة في الأغشية المعدّلة، ولكنّ هذا يكون مقترناً بزيادة في الانتقائيّة. يذكر الجدول (4-8) قيم النفاذيّة والانتقائيّة التي جرى الحصول عليها في حالة الغازات النقيّة. في حالة مزيج غازي يكون معدّل النفاذيّة أكثر انخفاضاً، بسبب انخفاض الضغط الجزئي لكلٍّ منها.

الجدول (4-8): معاملات النفاذية والانتقائيّة في مزائج ثاني أوكسيد الكربون والميثان [67]

مادّة الغشاء	النفاذيّة\[Barrer][a] CO_2	CH_4	الانتقائيّة α_{CO_2,CH_4}
PPE	43.7	3.6	12.1
PPE/HPA	28.2	1.36	20.6
PPE المُسلَفن	18.4	0.67	27.2

[a] $1\ \text{Barrer} = 10^{-10}\ \text{cm}^3\ \text{cm}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{cm Hg}^{-1} = 7.5\times10^{-18}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}\ \text{Pa}^{-1}$

ضغط التغذية يساوي 30 ضغط جوّي عند $30^{o}C$.

2.3.5.4. أغشية النفاذ البخاري

يمكن وصف عمليّة انتقال الكتلة في النفاذ البخاري بنموذج انتشار السوائل، الذي يشرح آليّة الانتقال بسيرورة تتكوّن مما يلي :

1. امتصاص المركّبات النفّاذة من السائل عند جانب المنبع من الغشاء.
2. انتشار المركّبات النفّاذة عبر الغشاء.
3. نزع الامتصاص عند الجانب ذي الضغط المنخفض من الغشاء.

لذلك فإنّ معدّل النفاذ يتعلّق بقابليّة الانحلال وبالانتشاريّة، وكذلك فإن الانتقائيّة محكومة أيضاً بقابليّة الانحلال وبالانتشاريّة [64].

يُعدُّ فصل الميثانول عن الإثيلين غليكول سيرورة صناعيّة مهمّة في اصطناع بولي (ترِفتالات الإثيلين) [64]. ولقد جرت دراسة نظام الميثانول/الإثيلين غليكول دراسة موسّعة باستعمال طرائق تحليليّة متنوّعة وتجارب نفاذ بخاري أيضاً. تصل انتقائيّة الميثانول إلى 250 عند تراكيز منخفضة للميثانول، ولكن التدفّق العام يتناقص في هذا المجال.

يُحسّن الفولرين C_{60} خواص نقل أغشية PPE. يمكن تحضير أغشية PPE C_{60} تحتوي حتّى 2% من الفولرين وزناً بمزج محلولي PPE و C_{60} في التولوين، ثُمّ يلي ذلك صبٌّ وتجفيف [71]. يبيّن الجدول (4-9) سعات امتصاص PPE. يمكن الاستفادة من خواص هذه الأغشية في تفاعلات الأسترة لأنّ البوليمير لا يمتص الماء.

لقد تلّقى مركّب إيثر ميثيل-ترت-بوتيل(MTBE) اهتماماً كبيراً كمحسّن للأوكتان ليُستعاض به عن رباعي إيثيل الرصاص. يُنتج MTBE بتفاعل الميثانول والإيزوبوتين مع محفّز راتنجي ذي تبادل شاردي قوي الحمضيّة. يؤدّي استعمال فائض من الميثانول في التفاعل إلى مشاكل تتعلّق بالفصل، لأنّ الميثانول يكوّن آزيوتروباً (Azeotrope) مع MTBE. لهذا السبب فإنّ طرائق بديلة للفصل تكون موضع الاهتمام.

يمكن استعمال أغشية PPE مملوءة بالسيليكا، وبجسيمات نانويّة من السليكا المعدّلة بالسيلان، وذلك للفصل بالنفاذ البخاري لمزائج الميثانول وMTBE. مقارنةً بغشاء PPE غير مملوء، تُبدي الأغشية المملوءة انتقائيّة أعلى للميثانول، ونفوذيّة أخفض [72].

الجدول (4-9): سعات امتصاص البولي (إيثر الفينيلين)[71]

المركّب	الامتصاص\[%]	
	PPE	$PPE+2\%C_{60}$
الإيثانول	13.0	15.0
حمض الخل	23.6	24.2
ماء	0	0
أسِتات الإيثيل	23.4	26.4

3.3.5.4. المحفّزات الغشائيّة

تستعمل المحفّزات الغشائيّة حاملاً بوليميريّاً. تُستعمل المواد المركّبة البوليميريّة على أساس PPE بصفتها حاملاً بوليميريّاً مع مركّبات HPA كمُحفّزات[73]. يجري تحضير المواد المركّبة من النمط HPA-بوليمير بمزج HPA مع البوليمير في مذيب مكوّن من مزيج ميثانول وكلوروفورم. تكون هذه المواد المركّبة فعّالة في اصطناع كحول تِرت-بوتيل، وإيثر إيثيل تِرت-بوتيل، وفي بعض التفاعلات التي تنطوي على الإيثانول وMTBE. لقد أظهر مُفاعل غشائي على أساس PPE الأداء الأفضل بين عدد من الأغشية البوليميريّة المُختَبَرة.

4.3.5.4. أغشية الترشيح الفائق

إلى جانب المعالجة الكيميائيّة بحمض الكلوروسُلفونيك، يمكن إدخال الزمر السُلفونيّة بالزرع السطحي الذي تبادره البلازما باستعمال ستيرين سُلفونات الصوديوم[74]. يزيد إدخال الزمر الشارديّة الاستقطاب السطحي، ومن ثَمّ نفاذ الماء.

تُعدّ الأغشية الفاصلة المُسلفنة مواد قاعديّة ممتازة للأغشية ثنائيّة الاستقطاب. يؤدي توضيع بوليمير بلازما أليل أمين على السطح إلى الحصول على أغشية ثنائيّة الاستقطاب متذبذبة، مع خواص ترشيح فائق.

يمكن إدخال مواقع الإرساء في PPE بالمَثْيلة الكلورية باستعمال إيثر ميثيل كلوروميثيل، وذلك بوجود محفّز فريدل-كرافتس (Friedel-Crafts) مثل $SnCl_4$. يفيد

PPE المُمَثْيل كلورياً في تحضير أغشية فاصلة مساميّة معدّلة من 1،2-ثنائي أمينو إيثان [28]، التي يمكن بدورها أن تثبّت إنزيمات مثل أنزيم پاپين (Papain).

پاپين هو إنزيم يهضم البروتينات(*). وهو يُظهر نشاطه الهاضم نحو روابط إستر وأميد متنوّعة، كما تظهر في البروتينات والببتيدات. لقد جرى اختبار الأداء في تجارب ترشيح فائق لمحاليل جُبْنين (كازيئين). تُبدي الأغشية المُعدّلة مفعول تنظيف ذاتي. ففي حين تنسدّ الأغشية غير الأنزيميّة بالكامل أثناء عملية الترشيح الفائق، نجد أنّ الأغشية الموظَّفة إنزيمياً لا تنسدّ.

5.3.5.4. أغشية فاصلة من المناخل الجزيئيّة الكربونيّة

تستعمل أغشية فاصلة من المناخل الجزيئيّة الكربونيّة في تقنيّة فصل الغازات، كاسترجاع CO_2 و H_2O من الغاز الطبيعي، وغيرها من مراحل التنقية. يتوفّر العديد من المواد البوليميريّة الطليعيّة لأغشية المناخل الكربونيّة، مثل الراتنجات الفنوليّة لكلٍّ من الپولي (إيميد)، والپولي (أكريلونيتريل)، والپولي (كحول فورفوريل). يمكن تعديل PPE بطرائق متنوّعة، وذلك تبعاً للطريقة الأكثر فائدة في تفصيل الانتقائيّة المناسبة [75].

لقد جرى تحميل PPE بالوظائف بكلٍّ من زمر الحمض السُلفوني، وزمر الحمض الكربوكسيلي، والبروم، وزمر ثلاثي ميثيل سيليل، وغيرها من الزمر في تفاعل من مرحلة واحدة. يؤثّر إدخال كاتيونات معدنيّة في PPE المُسَلْفَن في بنى الأغشية الكربونيّة [76]. يجري إدخال زمرة ثلاثي ميثيل سيليل بمعالجة PPE بالمركّب n-بوتيل ليثيوم (وفق تفاعل ليثمة(**) Lithiation) يتبع ذلك معالجة بكلورو ثلاثي ميثيل سيلان. يمكن تحضير طلائع أغشية مفرّغة الألياف بعمليّة غزل جافّة/رطبة. بعد التجفيف تُسخّن طلائع الأغشية تسخيناً سابقاً حتى 280°C ثُمّ تُجرى عمليّة الكَرْبَنَة بالتسخين المبرمج عشر درجات في الدقيقة من 550°C حتّى 750°C في الخلاء.

(*) أي يكسر السلاسل الطويلة للبروتينات (المترجم).

(**) تفاعلات مع مركبات عضوية لليثيوم (المترجم).

يمكن تعديل الأغشية الكربونيّة التي جرى الحصول عليها من PPE بالتحلّل الحراري وذلك بمعالجتها في الهواء بدرجات حرارة مرتفعة [78,77]. حيث تحصل عمليّة أكسدة تؤدي إلى زيادة أبعاد المسامات.

وكذلـــك فإنّ المزائـــج من PPE بصفته بوليميراً مستقراً حراريّاً والبوليميـــر الأقلّ استقراراً پولي (N-ڤينيل-2-بيروليدون) هي مزائج ممكنة. ويمكن بتغيير نسبة مزج هذين البوليميرين، وتغيير شروط التحلّل الحراري تفصيل خواص النفاذ حسب الرغبة [79].

6.3.5.4. أغشية فاصلة كهرليتية بوليميريّة

تتجه درجات حرارة عمل خلايا الوقود ذات أغشية الكهرليت البوليميريّة نحو الارتفاع، وذلك لتحقيق بعض المزايا مثل تحسين التسامح مع أول أوكسيد الكربون، وتسهيل إدارة الماء والحرارة، ورفع كفاءة الطاقة. ولكن العديد من الأغشية الشائعة الاستعمال لا تتحمّل درجات الحرارة المرتفعة. لذلك ظهرت الحاجة إلى مواد بديلة.

تمكن معالجة PPE المسلفن بالإيميدازول للحصول على كهرليتات بوليميريّة موصلة للبروتونات [80].

تجري سلفنة PPE في محلول الكلوروفورم مع حمض الكلوروسلفونيك [81]. بعد عزل PPE المُسَلْفَن، يُكوَّن معقّد الإيميدازول في محلول N،N-ثنائي ميثيل فورمْ أميد بإضافة PPE المُسلفن والإيميدازول بالكميّات المرغوبة. ثُمّ يُجانس المزيج في حمّام فوق صوتي. تُصَبّ الأغشية على الزجاج بتبخير المذيب. توحي تبعيّة الموصليّة البروتونيّة لدرجة الحرارة أن آليّة انتقال الشحنة لا تتحقّق بالانتقال الفعليّ لحاملها، ولكن من خلال سلسلة منظّمة من تكوّنٍ لروابط هيدروجين وانكسارها، وهذه ما تُسمّى آليّة غروتوس (Grotthus). من الواضح أنّ موصليّة بروتونيّة عالية تنبع من هذا السلوك.

يؤثّر المطّ الميكانيكي في الخواص الكهربائيّة لبوليمير PPE المسلفن [82]. وفي ظروف مؤاتية تزداد الموصليّة الكهربائيّة حتّى عشرة أضعاف الأغشية الأصليّة.

تُظهر الأغشية المركّبة المحضّرة بصبّ مادّة Nafion®15 على أغشية مصنوعة من PPE وحمض الفوسفومولبيبديك نفاذيّة أخفض تجاه الميثانول، وذلك مقارنةً بمادّة Nafion®15 الصرفة[83]. لهذه الأغشية المركّبة تطبيقات محتملة بصفتها كهرليتات في خلايا الوقود بالميثانول المباشر(Direct methanol fuel cells).

6.4. الموردّون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (4-10) الموردّين والعلامات التجاريّة. العلامات التجاريّة في أغلبها هي مزائج مع PS. بعضها مقوّى بالألياف، أو مصوّغ كمبطّئ للّهب. وتتوفّر أغلب الأسماء التجاريّة بدرجات مختلفة. يبيّن الجدول (4-11) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (4-10): أمثلة على بوليميرات PPE المتوفّرة تجارياً[48]

الاسم التجاري	المُنتِج	ملاحظات
ACCGUARD™	ACLO Compounders Inc.	كريّات
ACCUTECH™	ACLO Compounders Inc.	مقوّى بالألياف الزجاجيّة
ACNOR™	Aquafil Technopolymers S.p.A	PPE+PS
ASHLENE®	Ashley Polymers, Inc.	للاستعمال العام
Noryl®	General Electric	
Norylux™ PPO	Westlake Plastics Company	PPE+PS+PA
PMC EP PX1000	PMC Engineered Plastics, Inc.	PPE+PS
PRL PPX	Polymer Resources Ltd.	PPE+PS
QR Resin QR-4000	QTR, Inc.	PPE+PS+PA
Styvex	Ferro Corporation	PPE+PS
TARONYL®	Taro Plast S.p.A.	PPE+PS+PA
Thermocomp	LNP Engineering Plastics Inc.	PPE+PS
TYNELOY®	Tyne Plastics LLC.	
Vestoran	Degussa AG	
Xyron®	Asahi Kasei Corporation	

الجدول (4-11): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
Black Pearls® هباب الفحم [51]	Cabot Corp.
Blendex™ پولي(2،6-ثنائي ميثيل فينيلين إيثر) [62]	General Electric
Boltorn® (Series) پولي(إستر) شجري التشعّب [41]	Perstorp Specialty Chemicals
Buna® AP 437 EPDM [52]	Bunawerke Hüls Gmbh
Cabelec® هباب فحم موصل (دفعة رئيسة) ماسترباتش في PA 6 [51]	Cabot Corp.
Calprene® بوليمير مشترك ثلاثي الكتلة ستيرين-(إثيلين-بوتيلين)-ستيرين [51]	Repsol
Cariflex® بوليمير مشترك ثلاثي الكتلة [34, 35, 40, 41]	Shell
Conductex® هباب الفحم [51]	Columbian Chemical Corp.
Disflamoll® DPK ثنائي فينيل كريسيل فوسفات [57]	Bayer AG
DYLARK® بوليمير مشترك من الستيرين مع أنهدريد الماليك [62]	Nova Chemicals S.A. (Arco Chemical Co.)
Epon® (Series) ثنائي غليسيديل إيثرات من بيس فينول A [62]	Resolution Performance Products LLC. Corp. (Shell)
ERL™ إيبوكسيدات أليحلقية [62]	Union Carbide Corp.
Fortafil® ألياف الكربون [51]	Fortafil Fibers, Inc.
Geloy® resin بوليمير مشترك ASA [35]	General Electric
Grafil® fibers ألياف الكربون [51, 57]	Courtaulds Advanced Materials

الجدول (4-11): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
IrganoxR 1010 بنتا إريثريتول تتراكيس(3-(3،5-ثنائي-ترت-بوتيل -4-هيدروكسي فينيل) بروبيونات) مضاد أكسدة فينوليّ [57, 51]	Ciba Geigy
IrganoxR 1076 أوكتادسيل -3-(3′،5′-ثنائي-ترت-بوتيل -4′- هيدروكسي فينيل) بروبيونات [51]	Ciba Geigy
IrganoxR 1098 N،N′-سداسي ميثيلن بيس (3،5-ثنائي-ترت-بوتيل -4-هيدروكسي هيدروسينام أميد) [51]	Ciba Geigy
Kapton® بولي(إيميد) [62]	DuPont-Toray Co., Ltd.
Ketjenblack® هباب فحم موصل [51]	Akzo
Kevlar® أراميد [41, 34]	DuPont
Kraton® بوليمير مشترك كتلي التعاقب ستيرينيّ [62, 51, 41, 35, 34]	Shell
Luran® بوليمير مشترك SAN [62]	BASF AG
Nirez® 2150/7042 فينول التربين، معدّل انسياب أو تدفّق [41]	Arizona Chemical Co.
Noryl® مزيج PPE مع PS [62, 2]	General Electric
Sandostab® 4020 بنتا إريثريتول تتراكيس(3-لوريل ثيوبروبينات) [51]	Clariant GmbH
Sapron™ S بوليمير مشترك SMA [62]	DSM Engineering Plastics
Septon® بوليمير مشترك كتليّ التعاقب ستيريني مهدرج [51]	Kuraray Co., Ltd.
Sniamid® ASN 32 بولي(أميد) [51]	Rhodia Inc.

الجدول (4-11) : الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
Solpren® بوليمير مشترك كتليّ التعاقب ستيريني [51]	Philips Petroleum Co. (Industrias Negromex, S.A.)
Surlyn® راتنج أيونوميري [51]	DuPont
Tenax® ألياف الكربون [57]	Akzo
Torayca® ألياف الكربون [51]	Toray Industries, Inc.
Ultramid® (Series) بولي(أميد) [52]	BASF AG
Valox® 315 بولي(تِرِفتالات البوتيلين) [20]	General Electric
Vector® بوليمير مشترك كتلي التعاقب ستيريني [51]	Dexco Polymers LP
Vestamid® بولي(أميد) [52]	Hüls
Vestenamer® 8012 بولي(أوكتينيلين) [52]	Hüls
Vulcan® XC72 هباب الفحم [51]	Cabot Corp.
Zoltec® HT ألياف الكربون [51]	Zoltec Corp.
Zytel® بولي(أميد) [51]	Dupont

7.4. الأمان

إنّ مركّبات الفينول مواد سامّة ويجب التعامل معها بحذر. الاستنشاق أو التعرّض الجلدي لمركّبات الفينول مهيّج جداً للجلد والعيون.

ليست هناك مخاطر حادّة أو مزمنة على الصحّة مقرونة بالتعرّض إلى راتنجات PPE. ولكنّ غازات تحلّلها سامّة، ولكنّ ترتيب سميّتها يقع في المراتب الأخيرة، عند اختبارها على الفئران[84]. لذلك ينبغي تهوية تجهيزات التصنيع والمساحات التي يمكن أن تنطلق فيها غازات من البوليمير المصهور تهوية مناسبة.

8.4. الأثر البيئي وإعادة التدوير

تجري البلمرة المؤكسِدة لــ 2،6-ثنائي فينيل فينول بدرجة حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة. إضافة إلى ذلك فإنّ تفاعل البلمرة لا يُكوّن أيّة زمر مُغادرة. من وجهة نظر الكيمياء الخضراء يُفضّل الماء كمذيبٍ في البلمرة المؤكسِدة. تُعاني أكسدة 2،6-ثنائي فينيل فينول من كوّنها تكوّن بشكل أساسي TMDQ.

ولكن باستعمال فائض من المؤكسِد، تمكن إزالة TMDQ، وذلك حتّى في المحاليل المائيّة القلوية[19]. لقد جرى تطوير محفّز نحاسي قابل للانحلال في الماء هو معقّد من $Cu\,Cl_2 \times 2\,H_2O$ وحمض ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين-N،N،N′،N″،N″-خماسي الأسيتيك، إلى جانب معقّدات أخرى. كما تزيد خافضات التوتر السطحي المردود البوليميري.

لقد جرى تحديد نواتــج التدهــور الحــراري في كلّ من الهــواء والآزوت لبوليمير بولي(أوكسيد الفينيلين)- بولي أميد (Noryl GTX) وكذلك كمياتها. ولقد بيّنت اختبارات السميّة البيئيّة لمنتجات التحلّل الحراري على المتعضيّات المائيّة، أنّه في حالة حريق، فإنّ الضرر لا يتجاوز ذلك الضرر الناتج من احتراق خشب الزان عندما يصل الماء الذي جرى فيه إطفاء الخشب إلى البيئة المائيّة[85].

يمكن فصل المزائج المحضّرة صناعيّاً من البولي (كلور الڤينيل)، والبولي (كربونات)، والبولي (أوكسي ميثيلين) وPPE بتقنيّة الطفو، وذلك باستعمال عوامل ترطيب مثل لينين سُلفونات الصوديوم، وحمض التانيك، والبولي (أوكسي إيثيلين)، والصابونين[86]. يبيّن الجدول (4-12) ترتيب استجابة الطفو.

الجدول (4−12): ترتيب استجابة الطفو للبوليميرات[86]

عامل الترطيب	البوليمير
حمض التانيك	PC = PVC < POM = PPE
لينين سُلفونات	PVC ≪ PC < POM = PPE
بولي(أوكسي إيثيلين)	PVC ≪ PC = POM < PPE

المراجع

1. A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, and J. W. Eustance. “Polymerization by oxidative coupling.” *Journal of the American Chemical Society*: vol. 81, 1959, pp. 6335–6336.

2. A. S. Hay. “Poly(phenylene oxides)s and poly(arylene ether)s derived from 2,6-diarylphenols.” *Progress in Polymer Science*: vol. 24, no. 1, April 1999, pp. 45–80.

3. A. S. Hay. Oxidation of phenols. US Patent 3 306 874, assigned to General Electric Company (Schenectady, NY), 28 February 1967.

4. H. M. V. Dort. Process for the formation of high molecular weight polyarylene ethers. CA Patent 798 422, assigned to Polychemie Aku Ge Nv, 5 November 1968.

5. S. Kobayashi and H. Higashimura. “Oxidative polymerization of phenols revisited.” *Progress in Polymer Science*: vol. 28, no. 6, June 2003, pp. 1015–1048.

6. A. S. Hay. “Polymerization by oxidative coupling. II. Oxidation of 2,6-disubstituted phenols.” *Journal of Polymer Science:* vol. 58, 1962, pp. 581–591.

7. G. W. Yeager and M. T. Takemori. Powder coating of thermosetting resin(s), polyphenylene ether(s) and curing agent(s). US Patent 6 784 260, assigned to General Electric Company (Schenectady, NY), 31 August 2004.

8. M. Matzner and D. M. Papuga. Copolymers of polyphenylene oxides and polyarylates. US Patent 4 746 709, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 24 May 1988.

9. J. Zhang, H. Wang, and X. Li. “Novel hyperbranched poly(phenylene ox-ide)s with phenolic terminal groups: Synthesis, characterization, and modification.” *Polymer*: vol. 47, no. 5, February 2006, pp. 1511–1518.

10. T. Fukuhara, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda. “Synthesis of thermosetting poly(phenylene ether) containing allyl groups.” *Polymer*: vol. 45, no. 3, February 2004, pp. 843–847.

11. J. J. Talley. Zinc oxide catalyzed dealkylation of alkylated phenols. US Patent 4 533 768, assigned to General Electric Company (Schenectady, NY), 6 August 1985.

12. A. J. Caruso and J. L. Lee. Method for making a 2,6-dialkylphenol. US Patent 5 475 156, assigned to General Electric Company (Schenectady, NY), 12 December 1995.

13. K.-T. Li and P. Y. Liu. Process for preparing 2,6-dimethylphenol. US Patent 6 399 838, assigned to National Science Council (TW), 4 June 2002.

14. H. Ota and M. Aga. Process for the preparation of 2,6-xylenol. US Patent 6 593 501, assigned to Asahi Kasei Kabushiki Kaisha (Osaka, JP), 15 July 2003.

15. R. S. Kapner, D. L. Kippax, K. E. Murphy, and L. H. Udani. Process for the formation of 2,6-diphenyl-phenol. US Patent 3 972 951, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 3 August 1976.

16. J. J. H. Edema. Environmentally friendly method for poly(phenylene ether) polymerization and catalyst recycle. US Patent 5 621 066, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 15 April 1997.

17. J. G. Bennett and G. D. Cooper. Process for the preparation of polyphenylene ethers with activated copper-amine catalysts. US Patent 3 988 297, assigned to General Electric (Pittsfield, MA), 26 October 1976.

18. G. D. Cooper and I. Schraga. Improved polyphenylene ether polymerization process using methylene chloride as solvent. US Patent 4 035 357, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 12 July 1977.

19. K. Saito, N. Kuwashiro, and H. Nishide. "Catalyzed oxidative polymerization to form poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) in water using water-soluble copper complex." *Polymer*: vol. 47, no. 19, September 2006, pp. 6581–6584.

20. J. B. Yates, III and G. F. Lee, Jr. Compatible polyphenylene ether-linear polyester blends having improved impact strength. US Patent 5 008 333, assigned to General Electric Co. (Selkirk, NY), 16 April 1991.

21. C. Gao and D. Yan. "Hyperbranched polymers: From synthesis to applications." *Progress in Polymer Science*: vol. 29, no. 3, March 2004, pp. 183–275.

22. J. E. Tracy and G. W. Yeager. Curable polyphenylene ether-thermosetting resin composition and process. US Patent 6 051 662, assigned to General Electric Co. (Pittsfield, MA), 18 April 2000.

23. A. Freshour, H. Guo, R. L. Howe, E. N. Peters, and G. W. Yeager. Compositions comprising functionalized polyphenylene ether resins. US Patent 6 897 282, assigned to General Electric (Pittsfield, MA), 24 May 2005.

24. M.-S. Yin, C.-T. Lin, and H.-C. Kang. Process for preparing epoxy group-containing curable polyphenylene ether resin using high-molecular-weight polyphenylene resin. US Patent 6 693 149, assigned to Industrial Technology Research Institute (Hsinchu, TW), 17 February 2004.

25. S. G. Cottis and K. M. Natarajan. In situ compatibilization of ppe/polyethylene copolymer blends. US Patent 5 286 793, assigned to Istituto Guido Donegani (Milan, IT) Enichem America, Inc. (Monmouth Junction, NJ), 15 February 1994.

26. D. F. Aycock and S.-P. Ting. Functionalized polyphenylene ethers and blends with polyamides. US Patent 5 069 818, assigned to General Electric Company (Selkirk, NY), 3 December 1991.

27. A. J. F. M. Braat, H. G. E. Engelbrecht, and J. Liska. Process for the manufacture of low molecular weight polyphenylene ether resins through redistribution. US Patent 6 455 663, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 24 September 2002.

28. B. Turkiewicz, M. Rucka, G. Pozniak, and E. Zboinska. "Biofunctional membranes from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with self-cleaning properties." *Enzyme and Microbial Technology:* vol. 39, no. 4, August 2006, pp. 527–530.

29. C. Bonfanti, L. Lanzini, A. Roggero, and R. Sisto. "Chemical modification of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by bromination-alkynylation." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 32, no. 7, May 1994, pp. 1361–1369.

30. J. Zhang and X. Hou. "The gas permeation property in trimethylsilyl-substituted PPO and triphenylsilyl-substituted PPO." *Journal of Membrane Science*: vol. 97, no. 1, January 1994, pp. 275– 282.

31. Y. S. Bhole, P. B. Karadkar, and U. K. Kharul. "Nitration and amination of polyphenylene oxide: Synthesis, gas sorption and permeation analysis." *European Polymer Journal*: vol. 43, no. 4, April 2007, pp. 1450–1459.

32. A. J. F. M. Braat, H. S.-I. Chao, H. Guo, J. Liska, and G. W. Yeager. Compositions comprising functionalized polyphenylene ether resins. US Patent 6 780 959, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 24 August 2004.

33. A. J. F. M. Braat, R. de Jongh, and J. Liska. Process for the manufacture of functionalized polyphenylene ether resins. US Patent 6 417 274, assigned to General Electric Co. (Schenectady, NY), 9 July 2002.

34. H. Guo, N. Devanathan, and C. Lewis. Copolymers of functionalized polyphenylene ether resins and blends thereof. US Patent 6 620 885, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 16 September 2003.

35. R. van der Meer and J. B. Yates, III. Functionalized polyphenylene ether from polyphenylene ether chain terminated with phenoxy moiety containing amino and hydroxy group. US Patent 4 888 397, assigned to General Electric Company (Schenectady, NY), 19 December 1989.

36. H. Saito and M. Ikeda. Polyphenylene ether-based resin composition containing silicon compound. US Patent 7 122 591, assigned to Asahi Kasei Kabushiki Kaisha (Osaka, JP), 17 October 2006.

37. N. A. McGaughan, G. F. Lee, Jr., R. J. Wroczynski, J. B. Yates, C. H. J. Koevoets, J. P. Keulen, and J. K. Gianchandani, deceased. Compositions of poly(phenylene ether) and polyamide resins, which exhibit improved beard growth reduction. US Patent 5 981 656, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 9 November 1999.

38. S. B. Brown, C.-F. R. Hwang, H. Ishida, J. J. Scobbo, Jr., and J. B. Yates, III. Functional poly(phenylene ether)/poly(arylene sulfide)/epoxy function alpha olefin elastomer/elastomeric block copolymer/metal salt compositions and process for making thereof. US Patent 6 303 708, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 16 October 2001.

39. A. Z. Aroguz and B. M. Baysal. “Miscibility studies on blends of poly(phenylene oxide)/brominated polystyrene by viscometry.” *European Polymer Journal*: vol. 42, no. 2, February 2006, pp. 311–315,.

40. N. Patel. High flow polyphenylene ether formulations. US Patent 7 056 973, assigned to General Electric (Pittsfield, MA), 6 June 2006.

41. A. Adedeji. High flow polyphenylene ether formulations with dendritic polymers. US Patent 6 809 159, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 26 October 2004.

42. T. Tokiwa. Functionalized polyphenylene ether resin. US Patent 6 835 795, assigned to Asahi Kasei Kabushiki Kaisha (Osaka, JP), 28 December 2004.

43. E. W. Walles, J. H. Lupinski, M. Markovitz, R. E. Colborn, J. R. Presley, M. J. Davis, M. G. Minnick, S. J. Kubisen, Jr., J. E. Hallgren, D. A. Bolon, V. J. Eddy, and P. C. Irwin. Printed circuit board from fibers impregnated with epoxy resin mixture, halogenated bisphenol and polyphenylene ether. US Patent 4 975 319, assigned to General Electric Company (Schenectady, NY), 4 December 1990.

44. K. Ishii, Y. Norisue, K. Hiramatsu, M. Miyamoto, M. Yamazaki, and D. Ohno. Polyphenylene ether oligomer compound, derivatives thereof and use thereof. US Patent 6 835 785, assigned to Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. (Tokyo, JP), 28 December 2004.

45. B. J. P. Jansen, H. E. H. Meijer, and P. J. Lemstra. “Processing of (in)tractable polymers using reactive solvents. Part 5: Morphology control during phase separation.” *Polymer*: vol. 40, no. 11, May 1999, pp. 2917–2927.

46. D. Aycock, V. Abolins, and D. M. White. "Poly(phenylene ether)." In: H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, eds. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed. New York: Wiley Inter-science, 1988, vol. 13, pp. 1-31.

47. A. S. Hay. “Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide).” *Macromolecules*: vol. 2, 1969, pp. 107–108.

48. IDES Integrated Design Engineering Systems. The Plastics Web®. IDES Inc. 209 Grand Avenue Laramie, WY 82070 USA [electronic] <http://www.ides.com/prospector>, 2006.

49. S. Stack, O. O'Donoghue, and C. Birkinshaw. "The thermal stability and thermal degradation of blends of syndiotactic polystyrene and polyphenylene ether." *Polymer Degradation and Stability*: vol. 79, no. 1, 2003, pp. 29–36.

50. D. Lovera, H. Ruckdaschel, A. Goldel, N. Behrendt, T. Frese, J. K. Sandler, V. Altstadt, R. Giesa, and H.-W. Schmidt. "Tailored polymer electrets based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and its blends with polystyrene." *European Polymer Journal*: vol. 43, no. 4, April, 2007, pp. 1195–1201.

51. J. H. P. Bastiaens, G. J. C. Doggen, and J. G. M. van Gisbergen. Conductive polyphenylene ether-polyamide composition, method of manufacture thereof, and article derived therefrom. US Patent 7 022 776, assigned to General Electric (Pittsfield, MA), 4 April 2006.

52. W. Neugebauer. High impact strength thermoplastic molding compositions based on polyphenylene ether graft copolymers and polyamides and process for producing them. US Patent 5 115 044, assigned to Huels Aktiengesellschaft (Marl, DE), 19 May 1992.

53. A. Katchman. Glasverstärkte Zusammensetzungen aus Polyphenylena-ethern und kristallinen Styrolharzen. DE Patent 2 364 901, assigned to General Electric, 4 July 1974.

54. A. Katchman. Glass reinforced compositions of polyphenylene ethers and crystal styrene resins. GB Patent 1 445 605, assigned to General Electric, 11 August 1976.

55. R. van der Meer. Polymer mixture comprising polyphenylene ether and reinforcing fibres. US Patent 4 749 737, assigned to General Electric Company (Selkirk, NY), 7 June 1988.

56. A. Nakanishi, S. Izawa, and K. Toyama. Reinforced polyphenylene ether compositions. US Patent 3 708 455, 2 January 1973.

57. T. Grosse-Puppendahl, C. Baron, and F. G. Schmidt. Fiber-reinforced polyphenylene ether molding compositions and process for their preparation. US Patent 5 338 789, assigned to Huels Aktiengesellschaft (Marl, DE), 16 August 1994.

58. E. Pressman. Modified flame retardant polyphenylene ether resins having improved foamability and molded articles made therefrom. US Patent 4 791 145, assigned to General Electric Company (Selkirk, NY), 13 December 1988.

59. J. M. Joyce and D. J. Kelley. Polyphenylene ether-alkenyl aromatic polymer blends having organobromine additives. US Patent 4 927 858, assigned to Huntsman Chemical Corporation (Salt Lake City, UT), 22 May 1990.

60. H. Onishi. Brominated polyphenylene oxide and flame retardant employing the brominated polyphenylene oxide. US Patent 6 864 343, assigned to Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. (Kyoto, JP), 8 March 2005.

61. N. Patel. Fire retardant polyphenylene ether-organoclay composition and method of making same. US Patent 6 579 926, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 17 June 2003.

62. R. S. Clough and M. A. Perez. Melt blending polyphenylene ether, polystyrene and curable epoxy. US Patent 6 518 362, assigned to 3M Innovative Properties Company (Saint Paul, MN), 11 February 2003.

63. G. Chowdhury, B. Kruczek, and T. Matsuura, eds., *Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes: Gas, Vapor and Liquid Separation*. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001.

64. M. Khayet, J. P. G. Villaluenga, M. P. Godino, J. I. Mengual, B. Seoane, K. C. Khulbe, and T. Matsuura. "Preparation and application of dense poly(phenylene oxide) membranes in pervaporation." *Journal of Colloid and Interface Science*: vol. 278, no. 2, October 2004, pp. 410–422.

65. M. Pourafshari Chenar, M. Soltanieh, T. Matsuura, A. Tabe-Mohammadi, and K. C. Khulbe. "The effect of water vapor on the performance of commercial polyphenylene oxide and cardo-type polyimide hollow fiber membranes in CO2/CH4 separation applications." *Journal of Membrane Science*: vol. 285, nos. 1-2, November 2006, pp. 265– 271.

66. F. Hamad, K. C. Khulbe, and T. Matsuura. "Interaction of gaseous hydrocarbons with poly(phenylene oxide) membranes by infrared spectroscopic technique." *Journal of Membrane Science*: vol. 204, nos. 1-2, July 2002, pp. 27–36.

67. S. Sridhar, B. Smitha, M. Ramakrishna, and T. M. Aminabhavi. "Modified poly(phenylene oxide) membranes for the separation of carbon dioxide from methane." *Journal of Membrane Science*: vol. 280, nos. 1-2, September 2006, pp. 202–209.

68. K. C. Khulbe, F. Hamad, C. Feng, T. Matsuura, T. Gumi, and C. Palet. "Characterization of the poly(phenylene oxide) dense membrane prepared at different temperatures." *Separation and Purification Technology:* vol. 36, no. 1, April 2004, pp. 53–62.

69. F. Hamad, G. Chowdhury, and T. Matsuura. "Effect of metal cations on the gas separation performance of sulfonated poly (phenylene oxide) membranes." *Desalination*: vol. 145, nos. 1-3, September 2002, pp. 365–370.

70. F. Hamad, K. C. Khulbe, and T. Matsuura. "Characterization of gas separation membranes prepared from brominated poly (phenylene oxide) by infrared spectroscopy." *Desalination*: vol. 148, nos. 1-3, September 2002, pp. 369–375.

71. G. A. Polotskaya, A. V. Penkova, and A. M. Toikka. "Fullerene-containing polyphonylene oxide membranes for pervaporation." *Desalination*: vol. 200, nos. 1-3, November 2006, pp. 400–402.

72. M. Khayet, J. P. G. Villaluenga, J. L. Valentin, M. A. Lopez-Manchado, J. I. Mengual, and B. Seoane. "Filled poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) dense membranes by silica and silane modified silica nanoparticles: Characterization and application in pervaporation." *Polymer*: vol. 46, no. 23, November 2005, pp. 9881–9891.

73. I. K. Song and W. Y. Lee. “Heteropolyacid (HPA)-polymer composite films as heterogeneous catalysts and catalytic membranes.” *Applied Catalysis A*: vol. 256, nos. 1-2, December 2003, pp. 77–98.

74. G. Pozniak, I. Gancarz, and W. Tylus. “Modified poly(phenylene oxide) membranes in ultrafiltration and micellar-enhanced ultrafiltration of organic compounds.” *Desalination*: vol. 198, nos. 1-3, October 2006, pp. 215–224.

75. M. Yoshimune, I. Fujiwara, and K. Haraya. “Carbon molecular sieve membranes derived from trimethylsilyl substituted poly(phenylene oxide) for gas separation.” *Carbon*: vol. 45, no. 3, March 2007, pp. 553–560.

76. M. Yoshimune, I. Fujiwara, H. Suda, and K. Haraya. “Gas transport properties of carbon molecular sieve membranes derived from metal containing sulfonated poly(phenylene oxide).” *Desalination*: vol. 193, nos. 1-3, May 2006, pp. 66–72.

77. H.-J. Lee, M. Yoshimune, H. Suda, and K. Haraya. “Effects of oxidation curing on the permeation performances of polyphenylene oxide-derived carbon membranes.” *Desalination*: vol. 193, nos. 1-3, May 2006, pp. 51–57.

78. H.-J. Lee, D.-P. Kim, H. Suda, and K. Haraya. “Gas permeation properties for the post-oxidized polyphenylene oxide (PPO) derived carbon membranes: Effect of the oxidation temperature.” *Journal of Membrane Science*: vol. 282, no. 1-2, October 2006, pp. 82–88.

79. H.-J. Lee, H. Suda, K. Haraya, and S.-H. Moon. “Gas permeation properties of carbon molecular sieving membranes derived from the polymer blend of polyphenylene oxide (PPO)/polyvinylpyrrolidone (PVP).” *Journal of Membrane Science*: vol. 296, nos. 1-2, June 2007, pp. 139–146.

80. Y. Liu, Q. Yu, and Y. Wu. “More studies on the sulfonated poly(phenylene oxide)+imidazole bronsted acid-base polymer electrolyte membrane.” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*: vol. 68, no. 2, February 2007, pp. 201–205..

81. Y. Liu, Q. Yu, J. Yuan, L. Ma, and Y. Wu. “Bronsted acid-base polymer electrolyte membrane based on sulfonated poly(phenylene oxide) and imidazole.” *European Polymer Journal*: vol. 42, no. 9, September 2006, pp. 2199–2203.

82. C. Li, J. Liu, R. Guan, P. Zhang, and Q. Zhang. “Effect of heating and stretching membrane on ionic conductivity of sulfonated poly(phenylene oxide).” *Journal of Membrane Science*: vol. 287, no. 2, January 2007, pp. 180–186.

83. J. Sauk, J. Byun, and H. Kim. “Composite nafion/polyphenylene oxide (PPO) membranes with phosphomolybdic acid (PMA) for direct methanol fuel cells.” *Journal of Power Sources*: vol. 143, nos. 1-2, April 2005, pp. 136–141.

84. C. J. Hilado and P. A. Huttlinger. “Polymer structure and relative toxicity of off-gases.” *Journal of Elastomers:* vol. 13, 1981, pp. 177–182.

85. G. Schmaus, B. Beck, G. Matuschek, and A. Kettrup. “Thermolysis of new plastics and ecotoxicological evaluation.” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*: vol. 47, 1996, pp. 485–491.

86. J. Shibata, S. Matsumoto, H. Yamamoto, E. Kusaka, and Pradip. “Flotation separation of plastics using selective depressants.” *International Journal of Mineral Processing:* vol. 48, nos. 3-4, December 1996, pp. 127–134.

5

بوليميرات (سلفيد الفينيلين)

يتكوّن بوليمير پولي (سلفيد الفينيلين) (PPS) من سلسلة متناوبة من حلقات عطريّة وذرّات الكبريت. ومن الأصحّ أن يسمّى پولي (سلفيد p-فينيلين). إنّ PPS هو بوليمير ذو نوعيّة عالية للتطبيقات الهندسيّة. يسمّى مركّب يحتوي على زمرة –S– ثيوإيثراً أو سلفيداً. أمّا المركّب الذي يحتوي على زمرة –S–S– فيسمّى ثنائي ثيوإيثراً.

يجب عدم الخلط بين بوليميرات الپولي (ثيوإيثر) وبوليميرات الپولي(سلفيد)، لأنّ البادئة پولي تشير مباشرة إلى رابطة السلفيد أي $-S_n-$ وفي الوقت نفسه إلى بوليمير. يُستعمل هذا النوع من البوليميرات في حقل مختلف تماماً من التطبيقات، كإضافات إلى المطاطيّات، ومضادات أكسدة للزيوت المزلّقة، ومركّبات وسيطة لإنتاج مركّبات عضويّة، مثل المبيدات الحشريّة، والمبيدات الجرثوميّة، وكذلك إضافات إلى وقود الديزل بهدف تحسين رقم الأوكتان، وخواص الاشتعال لهذا النوع من الوقود[1]. لن ندرس هذا النوع من البوليميرات في هذا الفصل.

لقد اكتُشف بوليمير PPS من قِبَل تشارلز فريدل (Charles Friedel) وجيمس ماسون كرافتس (James Mason Crafts) عام 1888[2]. وفي عام 1967 طوّر إدموندز (Edmonds) وهيل (Hill) من شركة فيلبس بتروليوم (Phillips Petroleum Company) طريقة لإنتاج PPS عبر اصطناع p-ثنائي كلورو بنزن و كبريت الصوديوم[3]. ولقد بدأ الإنتاج التجاري لبوليمير PPS عام 1972. إضافة إلى ذلك فقد جرى وصف عدّة أنواع من PPS[4]، وهي مبيّنة في الشكل (5-1).

تتصف بوليميرات پولي(آريلين ثيوإيثر كِيتون) بمقاومة ممتازة للحرارة، ولكنها ذات استقرار حراري سيّئ عند الصهر. أمّا بوليميرات پولي(آريلين ثيوإيثر كِيتون كِيتون) فهي غير مناسبة للإنتاج الصناعي بسبب الحاجة إلى استعمال مذيبات بلمرة، ومونوميرات خاصّة[4].

بولي(آريلين ثيوإيثر كِيتون)

بولي(آريلين ثيوإيثر ثيوإيثر كِيتون كِيتون)

بولي(آريلين ثيوإيثر كِيتون كِيتون)

الشكل (5-1): أنواع بولي(سلفيد الفينيلين) [4]

لبوليمير بولي(آريلين ثيوإيثر كِيتون كِيتون) درجة انصهار مرتفعة جدّاً عند $410^{o}C$، ومن ثَمّ فإنّ درجة معالجة صهارتها مرتفعة إلى حدّ أنها تسعى عند معالجة صهارتها إلى فقدان تبلّرها، والتعرّض إلى التشبيك التصالبي أو الكَرْبنة، ممّا يؤدّي إلى ارتفاع سريع في لزوجتها [4].

1.5. المونوميرات

المونوميرات لاصطناع PPE مبيّنة في الجدول (5-1)، وفي الشكل(5-2). الأكثر شيوعاً هو استعمال p-ثنائي كلورو بنزن.

الجدول (5-1): المونوميرات في حالة بولي(سلفيد الفينيلين)

المونومير	ملاحظات
p-ثنائي كلورو بنزين	القياسي
4،4′-ثنائي بروموبيفينيل	مونومير مشترك
4،4′-ثنائي فلوروبيفينيل	مونومير مشترك
1،3،5-ثلاثي كلورو بنزين	بوليميرات متشعّبة [5]
p-ناديميدو كلورو بنزين	بوليميرات متصلّدة حرارياً [5]
بيس-(خماسي فلوروفينيل)- سلفيد	لتطبيقات بولي(آريلِ إيثر سلفيد) البصريّة [6]
بيس -(4-فلوروفينيل)- سلفيد	لتطبيقات بولي(آريلِ إيثر سلفيد)
4-برومو بنزين ثيولات النحاس	تحضير مخبري [7]

Cl—⟨⟩—Cl F—⟨⟩—⟨⟩—F

4،1- ثنائي كلورو بنزين 4،4′- ثنائي فلوروبيفينيل

5،3،1- ثلاثي كلور بنزين p- ناديميدو كلورو بنزين

الشكل (5-2): مونوميرات مستعملة في پولي(سلفيد الفينيلين)

Cl—⟨⟩—Cl + Na_2S ⟶ ~~⟨⟩—S~~

الشكل (5-3): اصطناع پولي(سلفيد الفينيلين)

2.5. البلمرة والتصنيع

1.2.5. السيرورة القياسيّة

الطريقة التقليديّة لتصنيع PPS هي بتفاعل مركّب عطري مُهلْجَن، مثل p-ثنائي كلورو بنزِن وسلفيد الصوديوم $(Na_2S\times 9H_2O)$ في مذيب عضوي لا بروتوني، من قبيل N-ميثيل-2-بيروليدون (NMP) تحت جو من الآزوت. يبيّن الشكل (5-3) اصطناع PPS. في البدء تجري إزالة الماء من سلفيد الصوديوم بتسخين تحضيري حتّى درجة حرارة $160^{o}C$، ثُم تُرفع درجة الحرارة تدريجيّاً حتّى $260^{o}C$ على مدى 88 ساعة[3]. يمكن للمواد التي يجري الحصول عليها بهذه الطريقة أن تقولب على هيئة أغشية قاسية بدرجة حرارة $290^{o}C$. ولكنّ إجراء التفاعل في حجيرة من الفولاذ غير القابل للصدأ يستغرق زمناً أقلّ.

1.1.2.5. إزالة الماء

من المهم إزالة الماء من سلفيد الصوديوم المائي لإنتاج عامل سَلفدَة مناسب. تجري إزالة الماء من سلفيد الصوديوم ذي التسع جزيئات ماء بالتقطير في كميّة ضخمة من مذيب أميد عضوي. عمليّاً، يكون المحتوى المائي $0.8\,mol\,mol^{-1}$ إلى $1.2\,mol\,mol^{-1}$ من سلفيد

المعدن القلوي. إذا تجاوز المحتوى المائي مقدار $2.5\,\mathrm{mol\,mol^{-1}}$، ينخفض معدّل التفاعل، وتتكوّن نواتج جانبيّة مثل الفينولات، وهذا يؤدّي إلى زيادة مرحلة التنقية النهائيّة. إضافة إلى ذلك تكون درجة البلمرة منخفضة. أمّا إذا كان المحتوى المائي أخفض من $0.5\,\mathrm{mol\,mol^{-1}}$، فعندئذ يكون معدّل التفاعل سريعاً إلى حدٍّ لا يتيح الحصول على أوزان جزيئيّة عالية بالقدر الكافي، ويمكن لتفاعلات غير مرغوبة، كالتفاعلات الجانبيّة، أن تحدث.

أثناء خطوة إزالة الماء ينطلق أيضاً سلفيد الهيدروجين. يمكن أن يسبب هذا مشكلة، لأنّ كميّة سلفيد المعدن القلوي تتغيّر عندئذ بأسلوب غير مُتَحكَّم به. ولتحقيق درجة عالية من البلمرة، ينبغي أن يكون سلفيد المعدن القلوي والمركّب العطري الثنائي الكلور وفق نسبتهما الستوكيومتريّة (أي وفق الأمثال التفاعلية). وأبعد من ذلك فإنّ سلفيد الهيدروجين المتطاير من عمليّة إزالة الماء هو مادّة مؤذية، لذلك يجب تحليل سلفيد الهيدروجين المتطاير من عمليّة إزالة الماء بدقّة لتحديد كميّة الكبريت المتبقية في وعاء التفاعل. ويجب جمع سلفيد الهيدروجين المفقود لإعادة استعماله مجدّداً عملاً بالمقتضيات البيئيّة[9]. يمكن جمع سلفيد الهيدروجين المنطلق في NMP خارج وعاء التفاعل. درجة حرارة الامتصاص أخفض من درجة حرارة الغرفة. وتمكن إعادة توليد السلفيد بوسط قلوي.

2.1.2.5. المُحفّز

يمكن تقصير زمن اصطناع البوليمير، إمّا بتقصير زمن إزالة الماء لمركّب السلفيد، أو بتسريع معدّل البلمرة باختيار محفّزات بلمرة مُناسبة.

مُحفّزات البلمرة المناسبة هي كربوكسيلات معدنيّة عضويّة. إنّ أملاح الليثيوم عالية الانحلال في منظومة التفاعل، وذات مفعول محفّزٍ كبير، ولكنه غالي الثمن. وتعدّ أملاح البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم وأملاح المعادن القلوية الترابيّة سيّئة الانحلال في منظومة التفاعل. وتعطى أملاح الصوديوم الأفضليّة في الاستعمال لأنها رخيصة وتقبل باعتدال الانحلال في منظومة البلمرة. وعليه يعتبر ملح خلاّت الصوديوم محفّزاً مفضّلاً[10]. وتعتبرّ مركّبات الأمين الحلقيّة، والمركّبات العطريّة ذات الذرات المغايرة من النمط N، ومركّبات السلفوكسيد العضويّة صفّاً آخر من المحفّزات.

يوضّح الجدول (2-5) أثر الليثيوم بصفته مُحفّزاً. لقد جرى تحضير كلا البوليميرين في الجدول (2-5) بالأسلوب نفسه تقريباً. عمليّة إزالة الماء تمّت في 50 دقيقة وعند درجة حرارة نهائيّة حوالى 210^oC إلى 220^oC. وكانت النسبة الموليّة للمحفّز إلى المركّب الكبريتي مثبّتة عند 0.60. ووصلت درجة الحرارة النهائيّة عند نهاية التفاعل إلى 265^oC [11].

الجدول (2-5): أثر محفّز الليثيوم[11]

النسبة الموليّة H_2O/S	المحفّز	معدّل تدفّق الصهارة [a]
0.93	بنزوات الليثيوم	30
1.19	بنزوات الصوديوم	100

[a] معدّل تدفّق صهارة البوليمير بالغرام لكل 10 دقائق. ASTM D 1238-86

في هذه السيرورة التقليديّة هناك مشكلة في صعوبة إزالة كلور الصوديوم كناتج ثانوي من الراتنجات بالغسل، لأنّ كلور الصوديوم لا ينحلّ في المذيبات مثل NMP، ويبقى مندمجاً بالراتنجات. لذلك تجذب سيرورةٌ تعتمد أحد أملاح الليثيوم، عوضاً عن ملح الصوديوم، الانتباه إليها بصفتها سيرورة تفيد في تجاوز هذه العقبة. ينتج كلور الليثيوم بصفته ناتجاً ثانوياً من تفاعل البلمرة، وهو قابل للانحلال في العديد من المذيبات العضويّة اللا بروتونيّة مثل NMP. لذلك يكون من السهل نسبيّاً خفض محتوى الراتنج من الليثيوم. ولكن الليثيوم أغلى ثمناً بكثير من الصوديوم، لذلك يُعدّ استرجاع وإعادة استعمال الليثيوم أمراً أساسيّاً. ولقد جرى اقتراح طرائق لإعادة تدوير الليثيوم[13,12].

في المرحلـــة المبكّـــرة من إنتاج پولـــي (سلفيد الآريلين) (PAS) كان من الممكـــن الحصول على بوليمير ذي وزن جزيئي مرتفع فقط بتحضير بوليمير ذي درجة منخفضة من البلمرة ثُم يسخّن البوليمير بوجود الهواء لإخضاعه لعمليّة تشبيك تصالبي مؤكسِد. ومنذئذ جرى تحسين عمليّة الإنتاج لتطوير سيرورة تفيد في الحصول على بوليمير PAS ذي وزن جزيئي مرتفع بتفاعل بلمرة. أتاحت هذه السيرورات الحصول على أنواع خطيّة

وذات وزن جزيئي مرتفع من PAS. يمكن تلخيص المشاكل التي تواجه إنتاج أنواع ذات وزن جزيئي مرتفع كما يلي [9]:

1. تتغيّر نسبة سلفيد المعدن القلوي إلى المونومير بسبب تبخّر سلفيد الهيدروجين. وهذا يجعل درجة بلمرة البوليمير متغيّرة.
2. إنّ تبخّر سلفيد الهيدروجين يجعل أيّ سيرورة قابلة للتكرار لإنتاج PAS ذي درجة عالية من البلمرة سيرورةً مُتعبة.

يمكن الحصول على PPS ذي وزن جزيئي مرتفع عندما تُجرى سيرورة البلمرة في مرحلتين. نحصل في المرحلة الأولى على ما قبل البوليمير(Prepolymer)، وفي المرحلة الثانية تجري زيادة نسبة الماء إلى السلفيد إضافة إلى رفع درجة حرارة البلمرة وتُستكمل السيرورة تحت هذه الشروط [14]. ولقد جرى وصف سيرورةٍ وتجهيزات للبلمرة المستمرّة لبوليمير PPS [15].

3.1.2.5. **المُعدِّلات**

يمكن استعمال المركّبات وحيدة الهالوجين بصفتها مُعدِّلات للوزن الجزيئي. وبالمقابل، لتكوين بوليمير متشابك أو متشعّب، يمكن استعمال عامل تشبيك تصالبي أو عامل تشعيب، مثل 1،3،5-ثلاثي كلوروبنزين أو 1،2،4-ثلاثي كلوروبنزين. كما إنّ مركّبات عطريّة مُهَلْجَنَة ذات هيدروجين نشط، مثل مركّبات ثنائي كلوروآنيلين، هي أيضاً وظيفيّة [10].

يزيد ملح الصوديوم من البنزوسُلفيميد، أي ساكارينات الصوديوم، الإيميد الحلقي من حمض o-سُلفوبنزويك، الوزن الجزيئي للبوليمير. الآليّة ليست مشروحة [16].

4.1.2.5. **التنظيف**

من الضروري، عندما تنتهي مرحلة البلمرة، أن يجري استرجاع المذيب، وأن يُغسل ويُجفّف الراتنج. يشتمل العمل أساساً على الخطوات التالية [17]:

- تبريد مزيج التفاعل لتكوين PAS جُسيمي معلّق.
- فصل البوليمير ذي الوزن الجزيئي المرتفع عن الأوليغوميرات الخطيّة أو الحلقيّة، والمواد غير المتفاعلة، والماء.
- التجفيف تحت الخلاء.

لقد جرى وصف عدّة تنوّعات من هذه السيرورة[17]. بإضافة NMP، ينفصل مزيج التفاعل إلى طورين، طور سائل كثيف غني بالبوليمير، وطور أقلّ كثافة يحتوي على الأوليغوميرات، والمواد غير المتفاعلة. يمكن استعمال الطور الأقلّ كثافة لاسترجاع لاحق لجزء عالي الوزن الجزيئي، أو لإعادة استعماله في خطوات بلمرة لاحقة[19,18].

ولقد جرى تصميم سيرورة للغسيل المستمر بدفق مُعاكس للتيّار من سائل الغسيل. يجب أن يكون سائل الغسيل قابلاً للانحلال في الماء وفي المذيب المستعمل في تفاعل البلمرة، مثل NMP. لإعادة التدوير بالتقطير، يجب أيضاً أن يكون له درجة غليان أخفض من تلك الموافقة للماء. في عمليّة الغسيل، يجري استخلاص وغسل كلٍّ من NMP والنواتج الثانويّة الملحية، والأوليغوميرات من دقائق PPS الجسيمي. تتألّف عمليّة الغسل من مرحلتين، سوائل الغسيل فيهما هما الأسيتون والماء بالترتيب[20].

يجري بعد ذلك تجفيف الكعكة الرطبة مدّة 13 ساعة في فرن درجة حرارته 105°C بهدف استعادة البوليمير. إنّ تركيز NMP في الجسيمات المجفّفة هو حوالى 200 ppm، وتركيز Na^+ فيها يساوي 1300 ppm. إنّ كميّة PPS المسترجعة بعمليّة الغسيل المستمر على مرحلتين هي 95 في المئة من كميّة PPS الموجودة أصلاً في المعلّق الطيني البوليميري. لا تشتمل السيرورة على مرحلة النخل ذات الإشكاليّة التجاريّة بصفتها مرحلة أساسيّة، ولكن يمكنها فعليّاً استرجاع جسيمات PPS من المعلّق البوليميري. ثُمّ يعالج البوليمير بمحلول حمض قوي ذي pH أقلّ من 2، بصفتها طريقة لرفع درجة حرارة التبلور[8].

يجري الحصول على PPS عالي البياض وذي لزوجة صهارة مرتفعة بإضافة كميّات صغيرة من مركّب للتوتياء إلى تغذية البلمرة[8]. ينبغي أن يكون مركّب التوتياء قابلاً للانحلال في المعلّق الطيني البوليميري بعد التفاعل، ويفضّل أن يكون كلور التوتياء.

يمكن التحكّم بقياس جسيمات PPS المتكوّنة في المُفاعل بضبط الدفق الارتدادي في المرحلة الأخيرة من تفاعل البلمرة. يمكن تفسير هذا المفعول كما يلي: عند تبريد أو تسخين الجزء العلوي من المُفاعل يزداد أو ينقص، بالترتيب، الدفق الارتدادي من الطور الغازي إلى المفاعل. إن هذا الدفق الارتدادي غني بالماء وذلك مقارنةً بمُجمل الطور السائل. ويتأثّر بذلك توزيع الماء قرب السطح العلوي للطور السائل في المفاعل، وهذا

يؤدّي بدوره إلى تغيير المحتوى المائي لمجمل الطور السائل، ويجعل جسيمات PAS أدقّ أو أخشن [22,21].

يمكن زيادة الوزن الجزيئي لـــ PPS بالمعالجة الحراريّة. تسمّى هذه السيرورة إنضاجاً. إضافة إلى ذلك، يجري ضغط المسحوق أثناء المعالجة الحراريّة. عموماً، يجري إنضاج مسحوق PPS والمسحوق المضغوط من PPS وذلك قبل استعماله في تكوين المُنتجات النهائيّة [23]. في الأصل، تجري عمليّة الإنضاج دفعة واحدة، ولكن لقد جرى وصف سيرورة نصف مستمرّة يضاف فيها البوليمير غير الناضج إلى وعاء الإنضاج على نحو متقطّع، ويزال منه البوليمير الناضج على نحو متقطع أيضاً [24].

يمكن استعمال إضافات للتأثير في الإنضاج ، وهي تشمل o-ثنائي هيدروكسي بنزين، و p-كينون و كينهيدرون [25].

2.2.5. طرائق تحضير أخرى

تمكن بلمرة 4-برومو بنزين ثيولات النحاس بدرجة حرارة $200^{o}C$ في محلول الكينولين [26,7]. تُظهر مطيافيّة طنين السبين الإلكتروني وجود جذور عضويّة حرّة على مدى عمليّة البلمرة. كما تلاحظ بالإضافة إلى ذلك شوارد Cu^{2+}. توحي هذه الظواهر بوجود آليّة بلمرة جذريّة. ولقد كان هناك شكّ مبكّر أنّ آليّة التفاعل لا تمكن أن تقتصر على مجرّد بلمرة عاديّة بالتكاثف [27]. إضافة إلى ما سبق، يمكن تحضير PPS بأكسدة ثيوفينول مع كلوريد الثيونيل بوجود أحماض فائقة [28].

3.2.5. بولي(سلفيد الفنيلين) المؤكسَد

تمكن أكسدة كِسْرة السلفيد في PPS لتكوين زمرة سُلفوكسيد. يؤدّي ذلك إلى استقرار حراري أعلى. جرت الأكسدة كتفاعل بوليميري مُشابه باستعمال حمض الخلّ وحمض الآزوت المركّز مدة 24 ساعة بدرجات حرارة بين $0^{o}C$ و $5^{o}C$ [29]. ولكن، تحتاج هذه السيرورة أزمنة تفاعل طويلة، ويمكن أن يُهاجم حمضُ الآزوت الحلقات العطريّة.

تقود أكسدة بوليميرات PAS بالأوزون إلى تكوّن بوليميرات بولي(آريلين سُلفوكسيد)، بانتقائيّة عالية. يجري هذا التفاعل على الرغم من كون الأوزون مؤكسداً بالغ القوّة. لذلك

فإنّ الكميّة المناسبة من الأوزون تتيح تحويل روابط الكبريت إلى روابط سُلفوكسيد إمّا جزئياً أو كليّاً [30]. تُجرى الأكسدة في تيّار من مزيج الأوزون وغازٍ خامل تركيز الأوزون فيه 2–6 في المئة حجماً. إنّ لاختيار وسط التعليق تأثير حاسم. ففي حالة معلّق كلوريد الميثيلين، تتحقّق أكسدة كاملة إلى السُلفوكسيد في وقت قصير.

تمكن أكسدة زمرة السلفيد في PPS في مزيج حمض الخلّ الثلجي، وحمض الكبريت المركّز وبيروكسيد الهيدروجين المركّز عند درجة حرارة $55^{o}C$ لمدّة ثلاث ساعات لتعطي بوليميراً فيه زمر سُلفون [31]. يُستعمل هذا البوليمير المعدّل مع بوليمير پولي(رباعي فلوروالإثيلين) (PTFE) في المواد المركّبة ذات المقاومة المحسّنة للسحج.

4.2.5. البوليميرات المشتركة

لقد جرى تحضير بوليميرات مشتركة بوحدات فينيلين وبيفينيلين مفصولة بزمر سلفيد وفق سيرورة مشابهة بشكل أساسي للسيرورة التقليديّة. تُصنع وحدة البيفينيلين من 4،4′-ثنائي فلوروبيفينيل و 4،4′-ثنائي بروموبيفينيل، وتصنع وحدة الفينيل من p-ثنائي كلوروبنزين [32]. تُحمّل خلاّت الصوديوم وكبريت هيدروجين الصوديوم في مِحَمّ مع NMP بصفته مذيباً. وفي نهاية فترة التسخين التي مدّتها 150 دقيقة ودرجة حرارة تصل إلى $310^{o}C$، يتكوّن ضغط مقداره حوالى 25 bar داخل المِحَمّ.

هناك سيرورة على مرحلتين تستعمل اصطناع أوليغومير لـــ PPS درجة بلمرته تساوي حوالى 5 في المرحلة الأولى. يقترن هذا الأوليغومير مع 4،4′-ثنائي كلورو بنزوفينون ليعطي بوليميراً مشتركاً يحمل روابط كيتون وسلفيد في السلسلة الرئيسيّة [4]. تتمتّع هذه البوليميرات المشتركة باستقرار صهارة كافية لتطبيق تقنيات معالجة الصهارة التقليديّة.

5.2.5. بوليميرات التصلّد الحراري

1.5.2.5. وحدات الناديميد

عندما يضاف p-ناديميدوكلوروبنزين بصفته مركباً ثنائي الكلور وحيد الوظيفة إلى المزيج التفاعلي من السلفيد ومركّب عطري ثنائي الكلور، نحصل على أوليغومير مغطّى

النهاية ذي رابطة ثنائيّة متدلّية[5]. ثُمّ تمكن إضافة مركّب ثلاثي الوظيفة، مثل ثلاثي كلوروبنزين، للتعويض عن المركّب ذي الوظيفة الوحيدة وذلك فيما يتعلّق بالوزن الجزيئي. يمكن بيُسر الحصول على أوليغوميرات ذات أوزان جزيئيّة تتراوح بين 1000 و6000 دالتون. تجري عمليّة تكوّن الأوليغوميرات بدرجة حرارة 225-260 درجة مئويّة. عند درجات الحرارة هذه تبقى الروابط الثنائيّة غير نشطة.

يستعمل محلول الأوليغوميرات في رباعي هيدروفوران (THF) لتشريب الأقمشة. ثُمّ تُجفّف الأقمشة وتُقوّى تحت ضغط 7bar. ويجري الإنضاج عند 330^oC لمدة ساعة أو ساعتين. تُبدي المادّة المركبة النهائيّة مقاومة عالية للمذيبات، ومقاومة إزاء النزع الصفيحي، ومقاومة للقص، وخواص حراريّة مؤكسدة، وحراريّة ميكانيكيّة.

لا تقتصر طريقة تغطية النهاية على PPS بصفته أوليغوميراً وعلى الناديميد بصفته غطاء النهاية. إذ يمكن، بالاعتماد على المبدأ الموصوف أعلاه، تكوين أنماط من بوليميرات التصلّد الحراري ذات سلاسل رئيسيّة مختلفة[33].

2.5.2.5. وحدات الإثينيل

يحضّر بوليمير بولي(آريلين إيثر سلفيد) (PSI) المُفَلوَر من تكاثف بيس-(خماسي فلورو فينيل)-سلفيد مع 4،4′-(ثلاثي فلورو ميثيل فينيل-إيزوبروبيليدين)ثنائي فينول، وهو بيس فينول A مُفَلوَر ميثيلياً[34].

وفي تفاعل مشابه، يُستعمل بيس-(خماسي فلورو فينيل)-سُلفون في تحضير بوليمير بولي(آريلين إيثر سُلفون) (PAES). يُحضّر بيس-(خماسي فلورو فينيل)-سُلفون بأكسدة بيس-(خماسي فلورو فينيل)-سلفيد. وفي المرحلة التالية يُربط 3-إيثينيل فينول أو 4-(فينيل إيثينيل) فينول بـــ PSI أو PAES[35]. هذه الزمر قادرة على التشبيك التصالبي الحراري. يمكن استعمال PSI المُفَلْوَر [6] أو PAES[34] في تطبيقات أدلّة الأمواج البصريّة.

6.2.5. المزائج والمواد المركّبة

يمكن تكييف أو تحسين خواص PPS لأجل بعض التطبيقات وذلك بتصنيع بعض التركيبات. يلخص الجدول (5-3) تركيبات مبنيّة على أساس PPS.

الجدول (5-3): تركيبات بولي(سلفيد الفينيلين)

المُعدِّل	ملاحظة\مرجع
بوليميرات مشتركة من ميتاكريلات الغليسيديل	مقاومة للصدم مُحسّنة [37-39]
بوليميرات مشتركة من إيثيلين\ أكريلات البوتيل\ أنهيدريد المالييك	مقاومة للصدم مُحسّنة [40]
بوليميرات مشتركة كتليّة التعاقب من ستيرين\إيثيلين-بوتيلين\ستيرين	مقاومة للصدم مُحسّنة [39]
بولي(أميد) (PA)، MgO	خواص كهربائيّة مُحسّنة لتطبيقات الألياف البصريّة.[41]
مطاط السيليكون وأمينوسيلان	خواص ميكانيكيّة مُحسّنة.[42]
بوليميرات البلّورات السائلة	تخفيض اللزوجة.[43]

1.6.2.5. تعديل مقاومة الصدم

يُبدي بوليمير بولي(سلفيد الفينيلين) مقاومة ضعيفة للصدم، وهو لذلك هشٌ. تعود المحاولات لتحسين مقاومة الصدم إلى عام 1983، عندما جرى دمج البوليميرات المشتركة من الإثيلين\ميتاكريلات الغليسيديل في PPS بصفتها مُعدِّلات لمقاومة الصدم[37]. ولكن لم يكن التصاق معدّلات مقاومة الصدم إلى PPS مرضياً، واقتُرِحَ تحسين ذلك بمعالجة PPS بحمض مائي قبل الاستعمال، وذلك لتحسين خواص الالتصاق[38].

يُحسّن تعديل PPS بمطّاط السيلكون والأمينوسيلان الخواص الميكانيكيّة[42]. ويُعتقد أنّ الأمينوسيلان يعمل على تحقيق التوافق بين مطّاط السيليكون وPAS. فقد وُجد أنّ راتنجات PAS المفتقرة لإضافة الأمينوسيلان والمحتوية على مطاط سيليكون محمّل بوظائف تمتلك خصائص صدم واستطالة مختلفة مقارنة براتنجات PAS المحتوية على

أمينوسيلان ومطاط سيليكون غير محمّل بوظائف. ويُعتقد أنّ الأمينوسيلان، ومطّاط السيليكون غير المحمّل بوظائف وPAS تتفاعل في الصهارة[42].

طريقة أخرى لتحسين مقاومة الصدم تتمثّل في استعمال تِرْبوليميرات(*) مكوّنة من الإثيلين وأكريلات الإيثيل وميتاكريلات الغليسيديل، وتِرْبوليميرات مكوّنة من الإثيلين وأكريلات البوتيل وأنهدريد الماليك بصفتها مُعدِّلات[40]. تتحسّن مقاومة الصدم للتركيب مع PPS بناءً على السيرورة الخاصّة التي تُتّبع لدمج المُعدّلات. ينبغي توزيع المُعدِّلات بتجانس داخل حاضنة PPS البوليميريّة، حيث يحدث تشبيك تصالبي جزئي. وهكذا تُمزج صهارة PPS مع معدِّلات مطّاط الإبوكسي الذي يمكن أن يتشبّك تصالبياً أثناء مزج الصهارة.

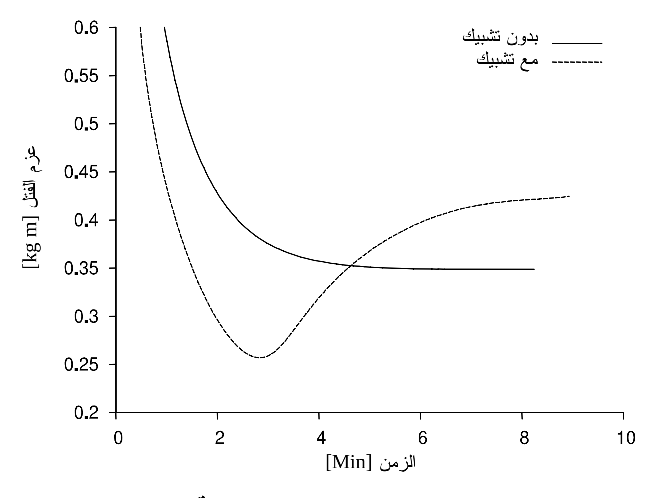
تُحضّر المادّة المركّبة بالمزج الجاف لأحد التِرْبوليميرات مع PPS، ثُم الصهر فالعجن، ثم يُضاف التِرْبوليمير الآخر. لقد جرت تجربة طرائق تحضير أخرى، ولكنّ هذه الطريقة تُعطي أفضل النتائج. درجة حرارة العجن هي 290°C إلى 330°C. إذ لا تُتيح درجات حرارة منخفضة انصهاراً جيّداً لــ PPS يُحقّق توزيعاً متجانساً، وبالمقابل يمكن لدرجات الحرارة المرتفعة أن تؤدّي إلى تلف الــ PPS وغيره من المركّبات. إنّ قياس عزم الفتل أثناء العجن هو أفضل مقياس على مدى التشتيت والتشبيك. في مرحلة البدء، عندما يبدأ المزيج البوليميري بالانصهار والتجانس، ينخفض عزم الفتل. وبعد إضافة البوليمير الثاني يحصل تشبيك تصالبي جزئي يدلّ عليه ازدياد في عزم الفتل. ثُمّ بعد حوالى خمس دقائق، يستقر عزم الفتل عند القيمة العليا التي وصل إليها. ولكن عندما لا يحصل أيّ تشبيك تصالبي يبقى عزم الفتل مستقرّاً بعد إضافة المركّب الثاني.

عندما يُدخَل البوليمير المحتوي على أنهيدريد الماليك في آلة العجن يلاحظ ازدياد في عزم الفتل بعد ثلاث دقائق من مزج PPS والبوليمير، ويُرْجَع ذلك إلى تفاعل تشبيك تصالبي. وعندما تُمزج جميع المركّبات في آن معاً لا يلاحظ أي تشبيك[40]. يبيّن الشكل (4-5) عزم الفتل تابعاً للزمن. من الممكن بهذه الطريقة الحصول على تشتيت جيّد لطور مطّاطي في حاضنة PPS، مع تماسك جيّد للسطح البيني. تُظهر التركيبات ازدياداً عالياً في المرونة مُقارنة ببوليمير PPS الصافي.

(*) بوليميرات مشتركة من ثلاثة أنواع من المونوميرات (المترجم).

في التطبيقات الكهربائيّة والإلكترونيّة، مثل فواصم الدارات، والقضبان المتعدّدة الأقطاب، ومصابيح الانقطاع، ينبغي أن تتوفّر مادّة تجمع بين مقاومة الحرارة، والخواص الكهربائيّة الجيدة، وتحديداً مقاومة الشرارات الكهربائيّة والتيّارات السطحيّة. يُظهر PPS مُقاومة جيّدة للحرارة، ويمكن تحسين الخواص الكهربائيّة بصياغة تحتوي على PA وهيدروكسيد المغنزيوم. وإضافة إلى ذلك تُقوّى المادّة المركّبة بالألياف الزجاجيّة(GF)[41].

لقد جرى وصف مزائج من PAS وبولي(إيثر الفينيلين)، براتنج البولي إستر وموفّقات. يجب أن يكون البولي إستر عطريّاً، مثل بولي(ترِفتالات الإثيلين)، أو بولي(ترِفتالات ثنائي ميثانول حلقي الهكسيلين)، أو بولي(ترِفتالات البوتيلين) (PBT). وبسبب سعي البولي إسترات إلى التحلّل المائي عند البثق أو القولبة في درجات الحرارة التي تواجهها التركيبات، يُفضل أن يكون البولي إستر خالياً من الماء خلوّاً جوهريّاً. تعتبر الأورثوإسترات (Orthoesters) والمركّبات المحمّلة بوظائف الإبوكسيد مُوافقات مناسبة[41].



الشكل (5-4): عزم الفتل بدلالة الزمن

2.6.2.5. تخفيض اللزوجة

تُبدي مزائج بوليميرات البلّورات السائلة (LCP) من البولي إستر و بولي(إستر أميد) بـــ PAS لزوجة صهارة منخفضة[43]. تُصنع بوليميرات البولي إستر LCP من بلمرة حموض ثنائية الوظيفة عطريّة مع كحول ثنائية الوظيفة، أو من بلمرة حموض هيدروكسيديّة عطريّة،

مثـــل حمض 4-هيدروكسي بنزويـــك وحمض 6-هيدروكسي-2-نفتويـــك. في بوليميـــرات البلّورات السائلة پولي(إستر أميد)، يُستعاض عن بعض زمر الهيدروكسيل في المونومير بزمر أمينو.

تُحضّر المزائج بمزج الصهارة في باثق. وإذا اشتمل ذلك على مالئ غير عضوي، كالزجاج مثلاً، فيفضّل أن يُضاف في مرحلة المزج الأخيرة، وذلك بعد أن تُمزج البوليميرات، للإقلال من تحطّم أو تشظّي المالئ. تُجفّف البوليميرات قبل المزج بتسخينها في جو جاف عدّة ساعات. تُعدّ هذه المزائج مفيدة بوجه خاص في تصنيع الوصلات الإلكترونيّة. إن خفض لزوجة الصهارة الناجم عن إضافة من بوليمير البلّور السائل پولي(إستر أميد) مفيد في قولبة القطع المعقّدة ذات الحفر الصغيرة، التي من الصعب ملؤها ببوليميرات لزوجتها أعلى.

7.2.5. بوليميرات پولي (آريلين إيثر سلفيد)

إنّ بوليميرات PSI هي نوعٌ من بوليميرات پولي(إيثرسُلفون). يمكن الوصول إلى هذه المركّبات عن طريق بلمرة بيس-(4-فلوروفينيل)-سلفيد و بيس-فينول A مثلاً[45]. زمرة السلفيد موجودة أصلاً في الوحدة المونوميريّة، وتشتمل البلمرة على تكوين زمرة الإيثر في السلسلة الرئيسيّة. يبيّن الشكل (5-5) اصطناع بيس-(4-فلوروفينيل)-سلفيد.

التفاعل أساساً هو تفاعل فريدل- كرافتس يستعمل كلوريد الثيونيل متبوعاً بإرجاع السلفوكسيد إلى السلفيد باستعمال كلوريد الأوكسالويل. تُنشّط زمرةُ السلفيد ذرّةَ الفلور للبلمرة بالاستبدال العطري النيوكليوفيلي. وهكذا، يمكن بيسر إنتاج رابطة الإيثر في السلسلة الرئيسيّة للبوليمير باستبدال عطري نيوكليوفيلي. يجري التفاعل مع بيس فينول A بدرجة حرارة $150^{o}C$.

الشكل (5-5) : اصطناع بيس-(4-فلوروفينيل)-سلفيد [45]

8.2.5. بوليمير پولي (فينيلين سلفيد فينيلين أمين)

لقد جرى اصطناع بوليميرات مشتركة عطريّة تحمل رابطة السلفيد ورابطة الأمين في السلسلة الرئيسيّة، أي پولي(1،4-فينيلين سلفيد-1،4-فينيلين أمين) (PPSA). يبيّن الشكل (5-6) هذا التفاعل مبسّطاً.

يمكن أيضاً الحصول على PPSA بتكاثف ميثيل-(4-أنيلينوفينيل)سلفيد مع خماسي كلوريد الأنتيمون [46]. يجري التفاعل في الكلوروفورم عند $-68^{o}C$. سيرورة التفاعل مبيّنة في الشكل (5-7). تتبع البلمرة خطوة إزالة الميثيل، كما هو مبيّن في الشكل (5-6).

إنّ بوليمير پولي(أنيلين) (PANI) هو بوليمير موصل كهربائيّاً، ويُستعمل في تقانة أنصاف النواقل العضويّة. إنّ هذه البوليميرات المشتركة مهمّة لأنّها يمكن أن تجمع الخواص الحراريّة الجيّدة لبوليمير PPS مع الخواص الفريدة لبوليمير PANI [47,48].

وبالأسلوب نفسه جرى اصطناع بولي (فينيلين سلفيد- فينيلين أمين- فينيلين أمين) (PPSAA) عن طريق بوليمير طليعي قابل للانحلال عبر تفاعل بلمرة بالتكاثف محرَّض حمضيّاً لــ N-(4-ميثيل سُلفينيل) فينيلين-′N-فينيل-1،4-فينيلين ثنائي الأمين [49]. تجري البلمرة بمعالجة المونومير بحمض الميثان السلفوني مدّة 24 ساعة بدرجة حرارة الغرفة. تجري إزالة الميثيل بتقطير مرتدّ للبيريدين. يُعطي الترسيب في الميثانول PPSAA كمركب صلب ذي لون أرجواني فاتح بمردود قدره 91 في المئة.

بيّنت تجارب أجريت على مركّبات نموذجيّة في حالة PPSAA أنّ طبيعة الحمض مهمّة لتحقيق النجاح. إنّ حمض الميثان السلفوني هو اختيار جيّد. وإذا استُعملت أحماض أقوى مثل حمض البركلوريك أو حمض ثلاثي فلوروميثان السلفوني، انخفض المردود انخفاضاً كبيراً.

يمكن تفسير هذا السلوك بسيرورة أكسدة وإرجاع بين الجزيئات، لكونها تفاعلاً مُسيطِراً على تفاعل التقارن بوجود أحماض قويّة جداً. بوجود أحماض قويّة، يتأكسد الآزوت ليكوّن بنية $-N=$ [49]. ينعكس هذا السلوك في حالة PPSA حيث تزداد الأوزان الجزيئيّة مع ازدياد قوّة الحمض. إنّ هذا المركّب ذا الوزن الجزيئي المرتفع يقبل الانحلال قبولاً استثنائيّاً في المذيبات العضويّة الشائعة مثل THF، و N،N-ثنائي ميثيل فورمْ أميد (DMF) وNMP. يبيّن التحليل الوزني الحراري لبوليمير PPSAA أنّ هذا البوليمير مستقرٌ تحت الآزوت حتى درجة حرارة $340^{o}C$.

9.2.5. بوليميرات پولي (ثنائي ثيا ثيانثرين)

ينتمي بوليمير پولي(ثنائي ثيا ثيانثرين) إلى البوليميرات من النمط السُّلّمي الشكل. يجري اصطناعه بتكوين حلقات داخل الجزيئات في بوليمير پولي (m-سلفيد الفينيلين) المُستبدَل فيه ميثيل سُلفونيل. تُعطي عمليّة إزالة الميثيل تحت تأثير حمض قوي بوليمير پولي(ثنائي ثيا ثيانثرين) [50]. التفاعل الأساسي هو نفسه المبيّن في الشكل (5-6).

الشكل (5-6): التكاثف العطري لزمرة الميثيل سُلفونيل متبوعاً بإزالة الميثيل [47]

الشكل (5-7) : تكاثف بتكاثف ميثيل -(4- أنيلينوفينيل) سلفيد مع خماسي كلور الأنتيمون

يمكن الوصول إلى بوليميرات بولي(إيميد) مع زمر ثنائي ثيا ثيانثرين من تفاعل ثنائيات الأمين العطريّة من ثيان ثرين-2،3،7،8-رباعي كربوكسيل ثنائي أنهيدريد. يمكن اصطناع ثيان ثرين-2،3،7،8-رباعي كربوكسيل ثنائي أنهيدريد عبر استبدال عطري نيوكليوفيلي لمركّب N-فينيل-4،5-ثنائي كلوروفتالْ إيميد مع ثيوبنزأميد، أو ثيوأسيت أميد، وكبريت الصوديوم. تتمتّع البوليميرات التي نحصل عليها باستقرار حراري جيّد في الهواء وفي جو الآزوت. البوليميرات ليست متبلورة ولا تنحلّ إلاّ في حمض الكبريت H_2SO_4 .

10.2.5. بوليميرات بولي (آريل إيثر ثيانثرين)

إنّ مركّب 2،7-ثنائي فلوروثيانثرين، أي 2،7-ثنائي فلورو-9،10-ثنائي ثيا أنتراسين، انظر الشكل (5-8)، هو مونومير لبوليميرات بولي (آريل إيثر ثيانثرين). إنّ هذا المونومير مركّب صلب بلّوريّ ذو درجة انصهار مرتفعة، ويتصعّد تحت الضغط المنخفض، مما يبسّط عملية تنقية البوليمير عند اصطناعه. ويمكن أن يتكاثف مع بيس فينول ليعطي بوليميرات بولي(آريل إيثر ثيانثرين)[52,45] .

تُقاوم بوليميرات بولي (آريل إيثر ثيانثرين) اللهب، وتمتلك قرينة انكسار مرتفعة بين 1.61 و 1.70 تِبعاً لطول الموجة، ولطبيعة بيسْ فينول الموافق. لهذا السبب تُعتبر هذه البوليميرات مهمّة للتطبيقات البصريّة.

الشكل (5-8): 2،7-ثنائي فلوروثيانثرين

3.5. الخواص

إنّ PPS مادّة نصف بلّوريّة. وهي تُبدي توازناً ممتازاً في الخواص، ويشمل ذلك مُقاومة لدرجات الحرارة العالية، ومقاومة كيميائيّة، وتدفقيّة، واستقرار بُعديّ، وخصائص كهربائيّة. إن PPS هشٌّ. لذلك يجب ملؤه بالألياف والموالئ.

تمكن قولبة PPS بحمولات كبيرة من الموالئ أو مواد التقوية، وذلك بسبب انخفاض لزوجة صهارته. تُحسّن الموالئ والمواد المقوّية المقاومة، والاستقرار البُعدي، وغيرهما من الخواص. يُبدي PPS تبطيئاً للهب، وهو لذلك مثالي في التطبيقات الكهربائيّة ذات درجات الحرارة المرتفعة.

1.3.5. الخواص الميكانيكيّة

إنّ PPS هشٌّ وحسّاس للخدش. ويمكن تحقيق تحسين جوهري في متانة صدم آيزود (Izod) المثلوم بإضافة مُعدِّل مطّاطي[53].

2.3.5. الخواص الحراريّة

يُظهر PPS درجة حرارة انتقال زجاجي T_g من 85°C إلى 90°C، وينصهر حول 290°C. إنّ PPS عالي الاستقرار الحراري. يشير قياس كمية الحرارة بالمسح التفاضلي والقياس الوزني الحراري إلى أنّ نقصان الوزن بسبب التفكّك الحراري يبدأ عند 450°C[54]. ويحدث تشبيك تصالبي واسع تحت درجة حرارة 450°C[55].

عند درجات التحلّل الحراري حتّى 550°C، يتكوّن الجزء الأكبر لنواتج التحلّل الحراري الطيّارة من الرباعيميرات (تتراميرات) الحلقيّة، والثلاثيميرات (تريميرات) الخطيّة، والديميرات. تتكوّن هذه النواتج من تقطّع عشوائي للسلسلة متبوع بفقدان للبلمرة ثُم تكوّن لحلقات. وكما هو متوقّع، في المجال بين 550°C و800°C، تنزاح نواتج التحلّل الحراري نحو كِسَر أصغر مثل البنزين، والبنزين ثيول، وكبريت الهيدروجين[57,56].

3.3.5. الخواص الكهربائيّة

إنّ PPS عازل كهربائي جيّدٌ، حتى في درجات الحرارة المرتفعة. وتبقى المقاومة النوعية الحجمية وقوة العزل الكهربائي مرتفعتين حتّى $200^{o}C$. ويتمتّع البوليمير بثابت عزل كهربائي ومعامل ضياع صغيرين في مجال واسع من درجات الحرارة.

4.3.5. الخواص البصريّة

يسعى بوليمير PPS غير المُثبّت إلى التفكك في ضوء الشمس. ينتج ذلك من تداخل طيف الامتصاص في PPS مع طيف الإشعاع الشمسيّ في المجال فوق البنفسجي. ولقد أجريت دراسة ممنهجة لإيجاد مُثبّتات ضوئيّة مناسبة[59,58]. لقد أُضيف عدد واسع من ماصّات الأشعّة فوق البنفسجيّة، المُطفّئات، ومضادّات الأكسدة إضافة بالمجمل إلى PPS. وجرى تقييم فعاليّة الإضافات في إلغاء التفكك بالأشعّة فوق البنفسجيّة.

تُظهر أسيتيل أسيتونات المعادن والمعقّدات الثيو عضويّة تفاعلاً متبادلاً قوياً أثناء المُعالجة، وتُعطي عيّنات غامقة اللون. هذه المواد غير مقبولة بصفتها مُثبّتات إزاء الأشعّة فوق البنفسجيّة. المثبّتات الضوئيّة الأمينيّة المُعاقة (HALS) هي مثبّتات شائعة الاستعمال كمثبّتات ضوئيّة بوليميريّة. إنّ المثبّتات الضوئيّة الأمينيّة المُعاقة غير فعّالة في تأمين الاستقرار الضوئي للبوليمير. يمكم تحقيق استقرار ضوئي ناجح لبوليمير PPS باستعمال ماصّات الأشعّة فوق البنفسجيّة عوضاً عن الإضافات من نوع المُطفّئات.

5.3.5. الانحلاليّة

يتمتّع البوليمير بتوافقيّة واسعة مع المواد الكيميائيّة والمذيبات، ويقدّم مقاومة كيميائيّة أفضل من الفولاذ المقاوم للصدأ. لا مذيب معروف لبوليمر PPS تحت $200^{o}C$، ويُعتبر 1-كلورونفتالين مذيباً مُناسباً في درجات حرارة أعلى من ذلك. يمكن إجراء التوصيف، كقياس الكتلة الجزيئيّة بكروماتوغرافيا استبعاد المقاس، بدرجات حرارة معتدلة فقط عندما تكون المشتقات مكوّنة قبل التحليل بهدف تحسين الانحلاليّة[60]. تجري أكسدة زمر

الكبريت، بمزيج من حمض الآزوت وحمض الميثان السلفوني فنحصل على بوليمير بولي(p-فينيلين سُلفوكسيد) (PPSO). إنّ حمض سُلفونيك الميثان هو حقيقةً مذيبٌ لـــ PPSO.

4.5. الإضافات الخاصّة

1.4.5. مزيلات الألوان

في معظم الحالات يتمتّع بوليمير PPS بلون أصفر شاحب. وحتّى عندما يجري الحصول على PPS فائق البياض فإنّه يتلوّن بسهولة أثناء قولبة الصهارة. وعليه، تظهر الحاجة إلى وسائل خاصّة، للحصول على جسيمات PPS فائقة البياض. لقد جرى استعمال طرائق متنوّعة للإزالة المتناقصة للّون [8].

تتمثّل أبسط إجرائيّة بإضافة صباغ أبيض إلى راتنج PPS لتبييضه. ولكن يمكن أن ينتج من ذلك نقصان في المقاومة الميكانيكيّة. يمكن تعويض النقصان في المقاومة الميكانيكيّة بإضافة راتنج إيبوكسي. وتُعدُّ مركّبات الفوسفور العضوي إضافات أخرى لإزالة اللون.

2.4.5. مثبّطات التأكّل

تسعى راتنجات PAS إلى تكوين غازات أكّالة مثل ثاني أوكسيد الكبريت عند تسخينها إلى درجات حرارة مرتفعة، وتُسبّبُ من ثَمّ معضلات كتأكّل الأجزاء المعدنية من آلات المعالجة، والقوالب، وغيرها عند قولبتها ومعالجتها. تُصنع آلة المعالجة المعتادة من مادّة مبنيّة على أساس الحديد، وهي من ثَمّ تُعاني التأكّل الكيميائي عندما تصبح في تماس مع راتنج PAS المصهور عند قولبته. ومن ناحية أخرى، تُصبح المنتجات المقولبة عرضة للتلوّن.

يسبب تأكّل القالب خسارة اقتصاديّة كبيرة بسبب ارتفاع ثمنه. وأكثر من ذلك، تصبح القولبة الدقيقة صعبة. وبهدف حلّ معضلات التأكّل المتعلّقة براتنجات PAS، فلقد جرى اقتراح مزجه بأنواع متعددة من مثبّطات التأكّل.

ولكن تُبدي بعض مثبّطات التأكّل مثل γ-ألومينا، وكربونات الكالسيوم، وأوكسيد التوتياء، وأوكزالات الصوديوم تثبيطاً غير كافٍ للتأكّل. وفي حالة بعض مثبّطات التأكل تتدهور المقاومة الميكانيكيّة لراتنج PAS. وتعتبر مركّبات النيكل مثل كربونات النيكل، وهيدروكسيد النيكل، وسيترات النيكل مثبّطات تأكّل أكثر إرضاءً[61]. يكون المفعول المُضاد للتأكّل مرضياً عندما يُضاف مثبّط التأكّل بنسبة 0.1 في المئة.

3.4.5. تخفيف الالتصاق

يمكن أن يسبب الالتصاق غير المرغوب بالسطوح المعدنيّة مشاكل في القولبة بالحقن، وغزل الصهارة، والتشكيل الحراري. وقد لوحظت مشاكل متنوّعة متعلّقة بالالتصاق عند غزل صهارة PAS. تشمل هذه المشاكل تجمّع البوليمير على سطوح المغزال الناتج من البثق الأوّلي للخيط واللعق الراجع لتكسّرات الخيط. تقود هذه المشاكل المتعلّقة بالالتصاق إلى فشل مبكّر في مجموعة الغزل، وخفض زمن استبدال مجموعات المغزال التالفة، ويحدُّ من استعمال PAS في بعض عمليات غزل الصهارة.

لقد جرى اقتراح تنوّع من المزلّقات، ومُحرّرات القوالب، مثل إسترات وأميدات الحموض الدسمة بصفتها إضافات تُخفّف التصاق البوليمير بالسطوح المعدنيّة. تعمل هذه المواد على زيادة انزلاقيّة البوليمير عند نقاط تماسّه مع سطح. في حالة PAS، لم تكن المُزلّقات التقليديّة وحدها مفيدة في تخفيف مشاكل الالتصاق المتعلّقة بعمليات غزل الصهارة.

لقد تبيّن أنّه تمكن معالجة PAS في عمليات غزل الصهارة على نحو أفضل بإضافة هيدروكسيد الباريوم إلى جانب المُزلّقات التقليديّة. في الحقيقة، لقد حسّنت المعالجة بالباريوم مقاومة صهارة PAS في توليد ألياف دقيقة رهفة. يُترجَم هذا التحسين في مقاومة الصهارة بالقدرة على غزل صهارة بوليميرات ذات وزن جزيئي أخفض[62].

5.5. تطبيقات

إنّ بوليميرات PPS مواد مفيدة للقِطَع والتجهيزات الكهربائيّة والإلكترونيّة، وكذلك بصفتها مواد عالية الجساءة في تطبيقات متنوّعة. وبوجه خاص، لقد وُجِدت لبوليميرات

PPS تطبيقات في القطع التقنيّة مثل المضخات، وقطع السيّارات، ومكوّنات الطابعات، وشاشات البلّورات السائلة.

1.5.5. المزائج المتلدّنة حرارياً المواتية للّحام

بهدف تصغير حجم المنتجات، وتحسين الإنتاجيّة في الصناعة الإلكترونيّة، فلقد جرى تطوير طريقة لحام للقطع الإلكترونيّة الراتنجيّة بهدف لصق القطع مثل الوصلات، والقواطع، والمرحّلات، ووشائع الملفات إلى لوحات الدارات المطبوعة. تسمّى هذه الطريقة باسم تقنيّة التجميع السطحي (Surface-mount technology).

تشير هذه إلى نظام تجميع يجري فيه لصق القطع الإلكترونيّة على لوحة دارة مطبوعة. يستعمل رابط لحام قِشداني خال من الرصاص لتسهيل التصاق القطع الإلكترونيّة على لوحة الدارة المطبوعة. وتستعمل التركيبات المتلدّنة حراريّاً بصفتها مواد عازلة في القطع الإلكترونيّة. تُرسل بعد ذلك لوحة الدارة المطبوعة إلى فرن تسخين، ينصهر فيه اللحام مُثبّتاً بذلك القطع الإلكترونيّة إلى لوحة التوصيلات. تُتيح تقنيّة التجميع السطحي إجراء التجميع على وجهَيْ لوحة الدارة المطبوعة، مُخفّفة بذلك تكاليف الإنتاج.

ولكنّ التركيبات الملدّنة حراريّاً المعرّضة لرابط لحام خال من الرصاص والمستعملة بصفتها مواد عازلة تبدأ بالفشل. إنّ فقدان القدرة على العزل، الذي يحدث عموماً بعد عطل، يجعل التركيبات المتلدّنة حراريّاً غير موثوقة في مثل هذا النوع من التطبيقات.

لقد جرى تطوير تركيبة رابط لحام تتحمّل درجة حرارة عالية ولا تُعاني هذه النقطة السلبيّة. يتكوّن المزيج من بولي (آريلين إيثر) (PAE) وPPS وألياف زجاجيّة. يتمتّع PAE بلزوجة جوهريّة أصغر أو تساوي حوالى $0.15\,dl\,g^{-1}$ مُحدّدة في الكلوروفورم بدرجة حرارة $25^{o}C$. يتحسّن المزج باستعمال PAE ذي لزوجة جوهريّة منخفضة، مما يؤدي إلى تحسين الخواص في درجات الحرارة العالية. البوليميرات المتجانسة من PAE هي تلك التي تحتوي على وحدات 2،6-ثنائي ميثيل فينيلين إيثر. تشتمل البوليميرات المشتركة المناسبة على بوليميرات مشتركة عشوائيّة تحتوي مثلاً على وحدات 2،6-ثنائي ميثيل فينيلين إيثر، إلى جانب وحدات 2،3،6-ثلاثي ميثيل-1،4-فينيلين إيثر، وتمثّل البوليميرات المشتركة من 2،6-ثنائي ميثيل فينول مع 2،3،6-ثلاثي ميثيل فينول خياراً

بديلاً. يمكن استعمال PPS المشبّك جزئيّاً، إضافة إلى مزائج من PPS متشعّب وخطي في تركيبات درجات الحرارة المرتفعة.

يُظهر التركيب على وجه مفيد مقاومة حراريّة قادرة على تحمّل درجات الحرارة العالية التي نواجهها في الفرن. وعلاوة على ذلك، فإنّ تركيبات درجات الحرارة العالية تُطابق إلى حدٍّ بعيد التقلّص الحراري لـــ PBT، الذي يُستعمل حالياً في تطبيقات وصلات اللحام.

يتحسّن الأداء الحراري من دون أيّ تعديل في تجهيزات المعالجة القائمة، مثل آلات القولبة، والقوالب، والبواثق. كما تمكن قولبة التركيبات بهيئات وأشكال متنوّعة؛ وصلات ولوحات دارات وأنابيب وقضبان وأغشية وصفائح وحمّالات، وهذا ما يجعلها مفيدة في التطبيقات الكهربائيّة التي يمكن أن تقع في تماس مع روابط لحام خالية من الرصاص [63].

2.5.5. مزائج بوليمير پولي (رباعي فلوروإيثيلين) المُقاوِمة للسحج

يُستعمل شريط PTFE في تطبيقات عديدة تشتمل على إحكام إغلاق الوصلات، وعزل الأسلاك الموصلة، وحماية المواد من عوامل التأكّل. يُظهر PTFE مقاومة كيميائيّة وحراريّة جيّدتين، كما يتمتّع بمميّزات عزل كهربائي، إضافة إلى معامل احتكاك منخفض. ولكن خواصها الميكانيكيّة هي عموماً أقلّ من المطلوب، وخصوصاً فيما يتعلّق بمُقاومة السحج ومقاومة الانضغاط.

تتمثّل إحدى المُقاربات الشائعة الاستعمال في صنع مواد مركّبة تدمج راتنجات الپولي (إيميد) مع بوليميرات فلوريّة. نموذجيّاً، يعتمد العزل على أغشية الپولي (إيميد)، مثل كابتون ®Kapton، يجري طلاؤها أو ترقيقها إلى صفائح بواسطة بوليميرات رباعي فلور الإيثيلين [64].

تؤدي إضافة PPS الذي يحتوي على زمر سلفيد مؤكسَدة إلى بوليميرات فلوريّة إلى تحسينها من ناحية ميلها إلى الزحف (Creep) أو السحج مع المحافظة على مقاومتها الكيميائيّة والحراريّة محافظةً جوهريّة.

تمكن أكسدة زمرة السلفيد في PPS إمّا إلى مرحلة السُلفوكسيد أو إلى مرحلة السُلفون[31]. عملياً، في المراحل العليا من الأكسدة توجد كلّ من زمر السلفيد والسُلفوكسيد والسلفون. يبيّن الجدول (5-4) أثر مقاومة السحج في بوليمير فلوري معدّل ببوليمير PPS. إضافة إلى ذلك، تُبدي مزائج بوليميريّة من هذا النوع خواص ميكانيكيّة جيّدة في اختبار الشدّ. هذه المزائج مناسبة على وجه الخصوص في التطبيقات التي تأخذ فيها هيئة أنابيب مبثوقة كتلك التي تُستعمل في تغطية كبلات بودن (Bowden)[65].

تؤمّن الأشرطة المملوءة ببوليمير PTFE وغير الملبّدة، المصنوعة من التوزيع المنتظم لبوليمير PPS المدوّر بشكل غير حراري والمطحون لتحقيق قياس وسطي للجسيمات من حوالى $1\mu m$ إلى $20\mu m$، درجة جيّدة من المرونة والديمومة عند تلبيدها. وتكون هذه الخواص أفضل بشكل ملموس من خواص PTFE منفرداً، أو من تركيبات PTFE المحتوي على PPS المطحون والمعالج حرارياً قبل الطحن. وعلاوة على ذلك يلاحظ تحسّن إضافي في خواص الديمومة والعزل عند إضافة من 1 في المئة إلى 3 في المئة من پولي (p-أوكسي بنزوات) إلى تركيبة PTFE وPPS[64].

الجدول (5-4): مقاومة السحج في تركيبات بوليمير فلوري\بولي(سلفيد الفينيلين)[31]

المادّة	السحج $[mm^3\ Nm^{-1}/10^{-7}]$
بوليمير فلوري[a]	958
بوليمير فلوري[a]\PPS مؤكسَد، 95:5 وزناً	180
بوليمير فلوري[a]\PPS مؤكسَد، 80:20 وزناً	110

[a] نسبة 75.5 في المئة رباعي فلورو إيثيلين، و21.0 في المئة إيثيلين، و3.5 بِر فلورو بوتيل إيثيلين.

عيّنات الاختبار: القطر $10mm$، الارتفاع $20mm$

الضغط : $0.42\,N\,mm^{-2}$ سرعة الانزلاق : $4\,m\,s^{-1}$

قرين الانزلاق : الحديد الرمادي 30 فولاذ X20Cd13

زمن الاختبار : 100 ساعة درجة حرارة الاختبار : $100°C$

مسافة الاختبار : $1436\,km$

3.5.5. البوليميرات الموصلة كهربائياً

لقد جرى اصطناع بوليميرات مشتركة متنوّعة سلسلتها الرئيسيّة $-Ar-NH-Ar-S-$ ، أي بوليميرات مشتركة أمينو سلفيد عطريّة. إنّ هذا النوع من البوليميرات المشتركة نصفُ ناقل، ويمكن استعماله في العديد من التطبيقات الإلكترونيّة والكهربصريّة. فالطبقات المضادّة للكهرباء الساكنة، وطبقات التدريع من الأشعة الكهرمغناطيسية، والطبقات المضادّة للتأكّل، والبطاريات، والتجهيزات المتألّقة كهربائيّاً، والمسارات الموصلة من الترانزيستورات في الدارات الإلكترونيّة، هي أمثلة على هذه التطبيقات.

عموماً، ينبغي أن تمتلك البوليميرات نصف الناقلة سلسلة مترافقة مستمرّة من وحدات مترافقة متكرّرة. يُطلق عليها أيضاً اسم بوليميرات موصلة أو مترافقة. إنّ PPSA هو مثال على بوليمير مشترك يحتوي على زمر السلفيد[48]. يُحضّر PPSA من بولي (1،4-فينيلين-ميثيل سُلفونيوم-1،4-فينيلين أمين)ميثيل سُلفونات، وذلك بالتسخين في البيريدين الجاف. ويُحضّر البوليمير الأخير من 4-ميثيل سُولفوكسي-ثنائي فينيل أمين وحمض الميثان السلفوني. يوضّح الشكل (5-6) اصطناع PPSA.

يمكن لبوليميرات ذات أوزان جزيئيّة تزيد عن 10^5 دالتون أن تنحلّ حتّى 20 في المئة في DMF وTHF وNMP وثنائي ميثيل أسيتونتريل، وخصوصاً في سُلفوكسيد ثنائي الميثيل.

البوليمير مستقرٌ حتى درجات حرارة تصل إلى $380^{o}C$. ويمكن ابتداء من محلول تحضير طبقات صافية بصرياً قائمة بحدّ ذاتها، ومعامل مرونتها $1.3 GPa$. تلتصق طبقات البوليمير التصاقاً جيّداً بالمعادن، وخصوصاً الذهب. وتمكن إشابة PPSA بمادّة من النمط p باستعمال عوامل أكسدة. تؤدّي إشابة طبقة قائمة بحدّ ذاتها من PPSA بمركّب $SbCl_5$ إلى موصليّة كهربائيّة قدرها $0.18 S cm^{-1}$، في حين تؤدّي الإشابة بمركّب $FeCl_3$ إلى موصليّة قدرها $0.8 S cm^{-1}$.

4.5.5. موادٌ لأغشية تبادل البروتونات

تُصنع مُعظم الأغشية الشائعة الاستعمال في الشروط القاسية من بوليميرات فوق مُفلْوَرَة تحمل زمر حمض السُلفونيك في سلسلتها الجانبيّة مثل نافيون ®Nafion. إنّ هذه الأغشية باهظة الثمن، لهذا السبب، تتركّز الأبحاث على تطوير مواد بديلة.

لقد جرى اختبار PPS، ضمن سلسلة من المواد الأخرى، بصفته مادة لأغشية تبادل البروتونات، وذلك بسبب خواصه الواعدة[66]. ولقد جرى صنع أغشية غير متجانسة على أساس PPS الوسطي السّلفنـــة، وذلك بتشتيت PPS في حاضنـــة من پولي (أوليفين). ولقد جرى استعمال خليّة وقود تجاريّة لاختبار الغشاء، حيث تبيّن أنّ الأغشية ذات الكميّات العالية من الجسيمات المُسلفنة هي إلى حدٍّ ما موصلة بقدر Nafion®117. ولكن، تُبدي هذه الأغشية نفوذيّة انتشاريّة تجاه الميثانول أخفض بكثير، وهي علاوة على ذلك أقل استقراراً من وجهة نظر التأكسد.

5.5.5. مواد ترشيح الأوزون

تتكوّن كميّات صغيرة من الأوزون أثناء عمليّات الطباعة، وعمليّات النسخ الكهرفوتوغرافي. وينطلق الأوزون الناتج باستمرار إلى الجو المحيط بالأجهزة. تمكن إزالة الأوزون من تيّار الهواء الذي ينبعث من الجهاز باستعمال مرشِّح بوليميري مكوّن من بوليمير PPS. فعندما يوضع PPS على تماس مع وسط محتوٍ على الأوزون، تتأكسد وحدات الكبريت إلى سلفوكسيد[67].

يمكن استعمال البوليمير بهيئة مسحوق أوألياف أو أغشية أو قوالب لإنتاج المرشّح. تُطبّق البوليميرات بهيئات ذات سطوح كبيرة، مثل البنى الشبكيّة والبنى المشابهة لخلايا النحل السداسية (Honeycomb). تجري عمليّة إزالة الأوزون كميّاً، وتتبع أزمنة التفاعل سرعات التدفّق، ومساحة سطح مادّة المُرشّح أو ارتفاع علبة المسحوق.

6.5. المورّدون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (5-5) المورّدين والعلامات التجاريّة. تُستعمل مُعظم مركّبات PPS بسبب تركيباتها المستقرّة في درجات الحرارة المرتفعة، ومقاومتها الكيميائيّة ووثوقيّتها البُعديّة، وتبطيئها للهب. كما إنها مناسبة للتطبيقات البُنيويّة في البيئات المُسبّبة للتأكّل، أو كبدائل عن بوليمير پولي(إيثر إيثر كيتون) للتطبيقات في درجات حرارة منخفضة.

تُقوّى مُعظم أنواع PPS بالألياف. والأكثر شيوعاً هو التقوية بالألياف الزجاجيّة الطويلة. ويتوفّر طيف واسع من العلامات التجاريّة لبوليمير القولبة بالحقن PPS. كما

تتوفّر راتنجات بوليمير PPS غير المقوّاة بهيئة مساحيق للطلي بالمعلق الطيني القوام وللبخ الكهربائي الساكن. تُناسب هذه الطلاءات صناعات الأغذية والتجهيزات المستعملة في المعالجات الكيميائيّة.

تشتمل أنواع راتنجات PPS على النوعين المتشابك والخطّي. وهناك تنوّع واسع في العلامـــات التجاريّة المعروضـــة، معظمها مقـــوّاة بالأليـــاف الزجاجيّـــة أو (و) بالموالئ اللاعضويّة. وكذلك تتوفّر خلائط مع PTFE بصفتها أنواعاً غير ساحجة، وخلائط مع مطّاطيات بصفتها أنواعاً مُقاومة للصدم. يبيّن الجدول (5-6) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

7.5. الأمان

يمكن العثور على العديد من صفحات المعطيات، وكذلك صفحات معطيات أمان المواد في الإنترنت [69].

8.5. الأثر البيئي وإعادة التدوير

أثناء إنتاج PPS، يجري الحصول على فضلات كنواتج ثانويّة. يمكن أن تتكوّن هذه الفضلات مما يلي :

- أوليغوميرات خطيّة أو حلقيّة.
- نواتج ثانويّة في البلمرة.
- موادّ غير متفاعلة، ومُعدِّلات بَلمرة.
- مواد ذات جسيمات دقيقة الحجم.
- بوليميرات ليست ضمن الشروط المُحدّدة للمُنتَج المرغوب.

يمكن باستمرار إعادة استعمال جزء من الفضلات الناتجة من تصنيع بوليمير PAS، في عمليات بلمرة لاحقة، متجنبين بذلك ضرورة التخلّص من جزء من هذه الفضلات على الأقل. [19]

الجدول (5–5): أمثلة على بوليميرات پولي(سلفيد الفنيلين) المتوفّرة تجاريّاً

الاسم التجاري [a]	المُنتِج	ملاحظات
Albis PPS	Albis Plastics Corp.	
Celstran® PPS	Celanese Ticona	بوليمرمقوّى
Comshield® PPS	A. Schulman Inc.	
Edgetek™ PPS	PolyOne Corp.	
Emi-X* PPS	LNP Engineering Plastics Inc.	
Forton® PPS	Celanese Ticona	بوليمير خطّي
HiFill® PPS	TP Composites, Inc.	
Hiloy® PPS	A. Schulman Inc.	
Konduit* PPS	LNP Engineering Plastics Inc.	
Lubriblend® PPS	TP Composites, Inc.	
Lubricomp* PPS	LNP Engineering Plastics Inc.	
Lubrilon® PPS	A. Schulman Inc.	
Lubri-Tech™ PPS	PolyOne Corp.	
NORYL* PPS+PPE	GE Plastics Asia Pacific	
NORYL* PPS+PPE	LNP Engineering Plastics Inc.	
PRIMEF® PPS	Solvay Advanced Polymers	
RTP PPS (Series)	RTP Company	
Ryton® PPS	Chevron Phillips Chem. Co.	
Schulatec® PPS	A. Schulman Inc.	
Statiblend® PPS	TP Composites, Inc.	
Stat-Kon* PPS	LNP Engineering Plastics Inc.	
SUPEC* PPS	GE Plastics Asia Pacific	
TEDUR® PPS	Albis Plastics Corp.	
Therma-Tech™ PPS	PolyOne Corp.	
Thermocomp* PPS	LNP Engineering Plastics Inc.	
Thermotuf* PPS	LNP Engineering Plastics Inc.	
Torelina®	Toray	غشاء
Verton* PPS	LNP Engineering Plastics Inc.	
Xtel® PPS	Chevron Phillips Chem. Co.	
Xyron® PPS+PPE	Asahi Kasei Corp.	

[a] نجد في الإنترنت تفاصيل أكثر [68].

الجدول (5–6): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
Aqua-Cleen® مركابتان مُوظّف بالإيثوكسي، عامل توتّر سطحي [1]	Philips Petroleum Co.
Bondfast® بولي(أوليفين) بوظيفة إيبوكسي [39]	Sumitomo Chemical Co.,Ltd.
Ekonol® بولي(p- أوكسي بنزوات) [64]	Norton Performance Plastics Corp.
Forton® (Series) بولي(سلفيد الفينيلين) [64, 63, 61, 43, 39]	Hoechst Celanese Corp.
Glycolube® (Series) إسترات دسمة، معزّز تدفّق، وعامل تحرير القوالب [63]	Lonza Inc.
Igetabond® بولي(أوليفين) بوظيفة إيبوكسي [39]	Sumitomo Chemical Co.,Ltd.
Kapton® بولي(إيميد) [64]	DuPont-Toray Co., Ltd.
Kraton® بوليمير مشترك تعاقبي ستيريني [64, 63, 39]	Shell
Lotader® بولي(أوليفين) بوظيفة إيبوكسي لاصق [40, 39]	Elf Atochem (Arkema)
Ryton® (Series) بولي(سلفيد فنيلين) [64, 43, 17, 11]	Philips Petroleum Co.
Septon® بوليمير مشترك تعاقبي ستيريني مهدرج [63]	Kuraray Co., Ltd.
Solprene® بوليمير مشترك تعاقبي ستيريني [63]	Philips Petroleum Co. (Industrias Negromex, S.A.)
Supec® بولي(سلفيد الفينيلين) [43]	General Electric
T-4 بولي(سلفيد الفينيلين) [40]	Tohpren Co., Ltd.
Tedur® بولي(سلفيد الفينيلين) [43]	Mobay Corp.

الجدول (5−6): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
Vector® بوليمير مشترك تعاقبي ستيريني [63]	Dexco Polymers LP
Vectra® (Series) بوليمير بلّورات سائلة مكوّن أساساً من حمض 4-هيدروكسي بنزويك أو حمض 6-هيدروكسي-2-نفتويك، وحسب النوع : p-أسيتامينوفينول، وحمض ترِفتاليك، وبيسْفينول [43] .	Hoechst Celanese Corp. (Ticona)

المراجع

1. J. E. Shaw. Process for producing organic polysulfide compounds. US Patent 6 187 960, assigned to Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK), 13 February 2001.

2. C. Friedel and J. M. Crafts. “Sur une nouvelle méthode générale de synthèse des combinaisons aromatiques (deuxième mémoire).” *Annales de Chimie et de Physique*: vol. 6, no. 14, 1888, pp. 433–472.

3. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr. Production of polymers from aromatic compounds. US Patent 3 354 129, assigned to Phillips Petroleum Co. (Bartlesville, OK), 11 21, 1967.

4. Y. Satake, Y. Inaguma, and Y. Suzuki. Poly(arylene thioether-ketone) copolymer and production process thereof. US Patent 5 391 646, assigned to Kureha Kagaku Kogyo K.K. (Tokyo, JP), 21 February 1995.

5. H. R. Lubowitz and C. H. Sheppard. Reactive polyarylene sulfide oligomers. US Patent 5 780 583, assigned to The Boeing Company (Seattle, WA), 14 July 1998.

6. K.-S. Lee and J.-S. Lee. “Synthesis of highly fluorinated poly(arylene ether sulfide) for polymeric optical waveguides.” *Chemistry of Materials*: vol. 18, 2006, pp. 4519–4525.

7. A. C. Archer and P. A. Lovell. “Formation of poly(1,4-phenylene sulfide) by solution polymerization of copper() 4-bromobenzenethiolate: Experimental evidence for operation of single-electron transfer processes.” *Polymer*: vol. 36, no. 22, 1995, pp. 4315–4326.

8. S. Inoue and O. Komiyama. Process for the preparation of polyarylene sulfide. US Patent 6 600 009, assigned to Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated (Tokyo, JP), 29 July 2003.

9. M. Miyahara, H. Sato, and Y. Satake. Process for producing poly(arylene sulfide). US Patent 5 840 830, assigned to Kureha Kagaku Kogyo K.K. (Tokyo, JP), 24 November 1998.

10. S. Horiuchi, A. Ishio, and K. Saitoh. Method for producing a polyarylene sulfide. US Patent 7 115 704, assigned to TORAY Industries, Inc. (Tokyo, JP), 3 October 2006.

11. C. E. Ash, J. F. Geibel, and H. D. Yelton. Process for preparing high molecular weight poly(arylene sulfide) polymers using lithium salts. US Patent 5 929 203, assigned to Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK), 27 July 1999.

12. J. T. Edmonds, Jr. and F. T. Sherk. Production of arylene sulfide polymer beads. US Patent 4 451 643, assigned to Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK), 29 May1984.

13. Y. Koyama, N. Ogata, and H. Nishitani. Process for manufacturing polyarylene sulfide. US Patent 5 635 587, assigned to Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. (Tokyo, JP), 3 June 1997.

14. M. Miyahara, H. Sato, and Y. Satake. Process for producing poly(phenylene sulfide). US Patent 5 744 576, assigned to Kureha Kagaku Kogyo K.K. (Tokyo, JP), 28 April 1998.

15. Y. Koyama. Process for producing polyarylene sulfide and apparatus used therein. US Patent 6 750 319, assigned to Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. (Tokyo, JP) Petroleum Energy Center, a Juridical Incorporated Foundation (Tokyo, JP), 15 June 2004.

16. P. Dournel, D. Van Hoyweghen, and A. Momtaz. Process for the manufacture of poly(arylene sulphide). US Patent 5 380 821, assigned to Solvay (Societe Anonyme) (Brussels, BE), 10 January 1995.

17. R. A. Green and J. F. Geibel. Processes for the recovery of poly(arylene sulfide). US Patent 6 242 501, assigned to Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK), 5 June 2001.

18. J. F. Geibel, F. C. Vidaurri, Jr., and G. F. Kile. Process for producing poly (arylene sulfide). US Patent 6 201 097, assigned to Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK), 13 March 2001.

19. C. E. Ash and J. F. Geibel. Process for preparing poly(arylene sulfide) polymers using waste material. US Patent 6 281 326, assigned to Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK), 28 August 2001.

20. M. Miyahara, N. Saitou, and M. Matsuzaki. Method of continuously cleansing polyarylene sulfide. US Patent 7 094 867, assigned to Kureha Corporation (Tokyo, JP), 22 August 2006.

21. Y. Imai, O. Komiyama, and K. Ichikawa. Process for controlling a particle size of polyarylene sulfide and polyarylene sulfide thus produced. US Patent 5 475 081, assigned to Tonen Chemical Corporation (Tokyo, JP), 12 December 1995.

22. Y. Imai, O. Komiyama, and K. Ichikawa. Process for controlling a particle size of polyarylene sulfide and polyarylene sulfide thus produced. US Patent 6 369 191, assigned to Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated (Tokyo, JP), 9 April 2002.

23. F. C. Vidaurri, A. South, Jr., D. A. Soules, and J. S. Fodor. Method of measuring extent of curing of compacted poly(arylene sulfide). US Patent 6 946 540, assigned to Chevron Phillips Chemical Company, LP (The Woodlands, TX), 20 September 2005.

24. J. S. Fodor, A. South, Jr., and F. C. Vidaurri, Jr. Pulse continuous curing of poly(arylene sulfide) polymers. US Patent 6 437 091, assigned to Philips Petroleum Company (Bartlesville, OK), 20 August 2002.

25. M. Wejchan-Judek and B. Perkowska. “Curing of poly(*p*-phenylene sulfide).” *Polymer Degradation and Stability*: vol. 38, no. 3, 1992, pp. 261-264.

26. L. R. W., H. C. E., and C. W. K. Method for preparing linear polyarylene sulfide. US Patent 3 274 165, assigned to Dow Chemical Co, 20 September 1966.

27. W. Koch and W. Heitz. “Models and mechanism of the formation of poly(thio-1,4-phenylene).” *Makromol. Chem.*: vol. 184, no. 4, 1983, pp. 779 – 792.

28. M. Wejchan-Judek. “Synthesis of poly(1,4-phenylene sulphide) by oxidation of thiophenol with thionyl chloride in the presence of superacid.” *Polymer Degradation and Stability*: vol. 37, no. 1, 1992, pp. 7–10.

29. H. A. Smith. Laminates comprising a linear polyarylene sulfoxide adhesive interlaver. US Patent 3 303 087, assigned to Dow Chemical Co., 7 February 1967.

30. D. Fleischer, H. Strutz, J. Kulpe, and A. Schleicher. Oxidized polyarylene sulfides. US Patent 6 020 442, assigned to Ticona GmbH (DE), 1 February 2000.

31. H. Scheckenbach, A. Schleicher, J. Kulpe, and B. Jansen. Mixtures of fluoropolymers and oxidized polyarylene sulfides. US Patent 5 708 089, assigned to Hoecht AG (Frankfurt, DE), 13 January 1998.

32. M. C. Yu and J. J. Straw. Preparation of poly (biphenylene/phenylene) sulfide. US Patent 5 219 983, assigned to Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK), 15 June 1993.

33. H. R. Lubowitz and C. H. Sheppard. Oligomers with multiple chemically functional end caps. US Patent 5 969 079, assigned to The Boeing Company (Seattle, WA), 19 October 1999.

34. J.-P. Kim, W.-Y. Lee, J.-W. Kang, S.-K. Kwon, J.-J. Kim, and J.-S. Lee. “Fluorinated poly(arylene ether sulfide) for polymeric optical waveguide devices.” *Macromolecules*: vol. 34, 2001, pp. 7817–7821.

35. J. S. Lee, J. J. Kim, J. P. Kim, J. W. Kang, and W. Y. Lee. Poly (arylene ether sulfide) and poly (arylene ether sulfone) for optical device and method for preparing the same. US Patent 6 512 076, assigned to Kwangju Institute of Science and Technology (Kwangju, KR), 28 January 2003.

36. J.-P. Kim, J.-W. Kang, J.-J. Kim, and J.-S. Lee. “Fluorinated poly(arylene ether sulfone)s for polymeric optical waveguide devices.” *Polymer*: vol. 44, no. 15, July 2003, pp. 4189–4195.

37. S. Inoue, M. Okamoto, and M. Yanagi. Polyarylene sulfide resin composition. JP Patent 58 154 757, assigned to Toray Industries, 14 September 1983

38. H. Kobayashi and A. Kishimoto. Polyphenylene sulfide resin composition and a process for producing it. US Patent 4 889 893, assigned to Toray Industries (Tokyo, JP), 26 December 1989.

39. C.-F. R. Hwang, J. J. Scobbo, Jr., and S. B. Brown. High flow, high ductility poly(arylene sulfide) resin blends. US Patent 5 723 542, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 3 March 1998.

40. M. Lambla, R. Mestanza, D.-J. Lin, E. Vandevijver, and M.-P. Collard. Polyphenylene sulphide-based compositions with improved impact strength and process for preparing them. US Patent 6 849 697, assigned to Solvay Polyolefins, S.A. (Brussels, BE), 1 February 2005.

41. M. Dubois, B. Guyot, and R. Thommeret. Compositions based on polyphenylene sulphide. US Patent 6 310 130, assigned to Solvay, S.A. (Brussels, BE), 30 October 2001.

42. V. J. Sullivan and A. B. Auerbach. Ductile poly(arylene sulfide) resin compositions. US Patent 5 652 287, assigned to Hoechst Celanese Corporation (Somerville, NJ), 29 July 1997.

43. P. C. Yung and H. C. Linstid, III. Blends of liquid crystalline polymers and poly(arylene sulfide)s having reduced viscosities. US Patent 5 418 281, assigned to Hoechst Celanese Corporation (Somerville, NJ), 23 May 1995.

44. S. B. Brown, K. H. Dai, C.-F. R. Hwang, S. T. Rice, J. J. Scobbo, Jr., and J. B. Yates. Compositions of poly(phenylene ether) poly(arylene sulfide) polyester resins and compatibilizer compound. US Patent 5 612 401, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 18 March 1997.

45. D. M. Knauss and J. B. Edson. “Poly(aryl ether sulfide)s by sulfide-activated nucleophilic aromatic substitution polymerization.” *Polymer*: vol. 47, no. 11, May 2006, pp. 3996– 4003.

46. L.-X. Wang, X.-B. Jing, F.-S. Wang, J.-P. Zhang, R.-S. Wang, T. Soczka-Guth, and K. Mullen. “Synthesis of poly(phenylenesulfide- phenylenamine) by self-polycondensation of methyl-(4-anilinophenyl) sulfide with antimony pentachloride.” *Synthetic Metals*: vol. 101, nos. 1-3, May 1999, pp. 320–320.

47. J. Leuninger, C. Wang, T. Soczka-Guth, and K. Müllen. “Novel sulfur-and nitrogen containing polymers through acid-induced condensation reactions of methylsulfinylarenes.” *Synthetic Metals*: vol. 101, nos. 1-3, May 1999, pp. 681–684.

48. E. E. Havinga, K. A. Müllen, and T. Soczka-Guth. Semiconductor polymer. US Patent 5 908 583, assigned to U.S. Philips Corporation (New York, NY), 1 June 1999.

49. J. Leuninger, J. Uebe, J. Salbeck, L. Gherghel, C. Wang, and K. Müllen. “Poly(phenylene sulfide-phenyleneamine-phenyleneamine) (PPSAA)–a soluble model for polyaniline.” *Synthetic Metals*: vol. 100, no. 1, March 1999, pp. 79–88.

50. J. Leuninger, S. Trimpin, H.-J. Rader, and K. Müllen. “Novel approach to ladder-type polymers: Polydithiathianthrene via the intramolecular acid-induced cyclization of methylsulfinyl-substituted poly(meta-phenylene sulfide).” *Macromolecular Chemistry and Physics:* vol. 202, 2001, pp. 2832–2842.

51. M. Yoneyama, R. A. Johnson, and L. J. Mathias. “Thianthrene-containing polyimides with monomer formation via nucleophilic aromatic substitution.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 33, 1995, pp. 1891–1899.

52. J. B. Edson and D. M. Knauss. “Thianthrene as an activating group for the synthesis of poly(aryl ether thianthrene)s by nucleophilic aromatic substitution.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 42, no. 24, December 2004, pp. 6353–6363.

53. M. F. Cheung, A. Golovoy, V. E. Mindroiu, H. K. Plummer, Jr, and H. van Oene. “Polysulfone and poly(phenylene sulfide) blends: 3. Rubber toughening.” *Polymer*: vol. 34, no. 8, September 1993, pp. 3809–3813.

54. Y. Cohen and Z. Aizenshtat. “Isothermal fluidized-bed studies on the kinetics and pyro-products of linear and branched poly(*p*-phenylene sulfide) and proposed mechanisms.” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*: vol. 27, no. 2, December 1993, pp. 131–143.

55. O. A. Peters and R. H. Still. “The thermal degradation of poly(phenylene sulphide)–part 1.” *Polymer Degradation and Stability:* vol. 42, no. 1, 1993, pp. 41–48.

56. D. R. Budgell, M. Day, and J. D. Cooney. “Thermal degradation of poly(phenylene sulfide) as monitored by pyrolysis–GC/MS.” *Polymer Degradation and Stability:* vol. 43, no. 1, 1994, pp. 109–115.

57. L. H. Perng. “Thermal decomposition characteristics of poly(phenylene sulfide) by stepwise Py-GC/MS and TG/MS techniques.” *Polymer Degradation and Stability:* vol. 69, no. 3, September 2000, pp. 323–332.

58. P. K. Das, P. J. DesLauriers, D. R. Fahey, F. K. Wood, and F. J. Cornforth. “Photostabilization of poly (*p*-phenylene sulfide).” *Polymer Degradation and Stability:* vol. 48, no. 1, 1995, pp. 1–10.

59. P. K. Das, P. J. DesLauriers, D. R. Fahey, F. K. Wood, and F. J. Cornforth. “Photodegradation and photostabilization of poly(*p*-phenylene sulfide). Part 2. UV induced physicochemical changes.” *Polymer Degradation and Stability:* vol. 48, no. 1, 1995, pp. 11– 23.

60. D. Daoust, S. Bebelman, P. Godard, J. M. Coisne, and C. Strazielle. “Molecular characterization of poly(*p*-phenylene sulfide) (PPS) from size exclusion chromatography of a modified PPS and dilute solution properties.” *Polymer*: vol. 37, no. 17, August 1996, pp. 3879–3888.

61. Y. Satake and T. Ono. Poly (arylene sulfide) resin composition. US Patent 5 650 459, assigned to Kureha Kagaku Kogyo K.K. (Tokyo, JP), 22 July 1997.

62. B. B. Gupta, A. B. Auerbach, and B. L. Davies. Poly(arylene sulfide) compositions having improved processability. US Patent 5 824 767, assigned to Hoechst Celanese Corporation (Warren, NJ), 20 October 1998.

63. B. Liu. Lead free solder friendly thermoplastic blends and methods of manufacture thereof. US Patent 7 037 986, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 2 May 2006.

64. P. E. Sarkis and D. Delgado. Abrasion-resistant polytetrafluoroethylene tape. US Patent 7 008 989, assigned to Coltec Industrial Products, Inc. (Charlotte, NC), 7 March 2006.

65. H. Scheckenbach, A. Schleicher, J. Kulpe, W. Neumann, and B. Jansen. Abrasion-resistant fluoropolymer mixtures. US Patent 5 864 095, assigned to Ticona GmbH (DE), 26 January 1999.

66. J. Schauer and L. Brozova. “Heterogeneous ion-exchange membranes based on sulfonated poly(1,4-phenylene sulfide) and linear polyethylene: Preparation, oxidation stability, methanol permeability and electrochemical properties.” *Journal of Membrane Science*: vol. 250, nos. 1-2, March 2005, pp. 151–157.

67. H. Strutz, D. Fleischer, J. u. Kulpe, and A. Schleicher. Filter material and process for removing ozone from gases and liquids. US Patent 5 593 594, assigned to Hoechst Aktiengesellschaft (DE), 14 January 1997.

68. IDES Integrated Design Engineering Systems. The Plastics Web®. IDES Inc. 209 Grand Avenue Laramie, WY 82070 USA [electronic] <http://www.ides.com/prospector>, 2006.

69. Ryton® PPS data sheets. MSDS and data sheets, Chevron Phillips Chemical Company LLC, The Woodlands, TX, 2005. [electronic] <http://www.cpchem.com/enu/ryton_pps_p_pps.asp>.

6

بوليميرات (آريل إيثر كيتون)

تمتلك بوليمـــيرات پولـــي (آريل إيثر كيتون) زمراً عطريّة إضافة إلى زمرتـــي الإيثر والكيتو في السلسلة الرئيسيّة. يبيّن الشكل (6-1) البنى المتكرّرة الرئيسيّة في هذا الصفّ من المواد. وبالطبع هناك عدّة أصناف من هذه البنى مبيّنة في الشكل (6-1)، وهي ناتجة من استعمال مونوميرات مشتركة. ويمثّل پولي (إيثر سُلفون) صفّاً خاصّاً مرتبطاً بهذه العائلة.

تنتمـــي بوليميرات البولي (آريل إيثر كيتون) إلى صف البوليميـــرات الهندسيّة. في الفترة منذ بداية السبعينيات من القرن الماضي إلى منتصفها، أدخلتْ شركة رايكِم (Raychem Corp.) تجارياً بوليميراً من پولي (آريل إيثر كيتون) اسمه ستيلان ®Stilan. في هذا البوليمير تفصل وحدات 1،4-فينيلين كلَّ زمرة إيثر وكيتو. وفي عام 1978 سوّقت شركة الصناعات الكيميائيّة (Imperial Chemical Industries PLC.) بوليميـــر پولـــي (آريل إيثر كيتون) تحت العلامة التجاريّة Victrex® PEEK[1].

$\sim(R_1-O)_n\sim$ بولي(إيثر)　$\sim(R_1-C(=O))_n\sim$ بولي(كيتون)　$\sim(R_1-C(=O)-O)_n\sim$ بولي(إستر)

$\sim(R_1-O-R_2-C(=O))_n\sim$ بولي(إيثر كيتون)　$\sim(R_1-O-R_2-O-R_3-C(=O))_n\sim$ بولي(إيثر إيثر كيتون)

$\sim((R_1-O)_m-R_2-C(=O))_n\sim$ بولي(بولي(إيثر) كيتون)　$\sim((R_1-O)_m-R_2-C(=O)-O)_n\sim$ بولي(بولي(إيثر) إستر)

الشكل (6-1): بنى السلاسل الرئيسيّة في بوليميرات الإيثر كيتون والإيثر إستر

1.6. المونوميرات

يبيّن الجدول (6-1) المونوميرات لاصطناع بوليميرات پولي (إيثر إيثر كيتون) (PEEK)، وبوليميرات پولي (إيثر كيتون) (PEK). ونجد في الشكل (6-2) أصنافاً من PEEK، إنّ PEEK-WC هو پولي(أوكسا-p-فينيلين-أوكسي-فينيلين). إضافة إلى PEEK، تُعدَّل زمرة الكربونيل جزئيّاً بوحدات الفتاليد فنحصل على PEEK لامتبلور.

وتشملُ أصنافٌ مشذّبة أخرى كلاًّ من پولي (إيثر كيتون كيتون) (PEKK)، وپولي (إيثر إيثر كيتون كيتون) (PEEKK) وپولي (إيثر كيتون إيثر كيتون كيتون) (PEKEKK) [2].

الجدول (6-1): المونوميرات في حالة PEK وPEEK

مونومير محمّل بوظيفة هيدروكسي	مونومير محمّل بوظيفة هالوجينيّة
الطريق النيوكليوفيلي	
هيدروكينون	4،4′-ثنائي فلوروثنائي فينيل كيتون
بيس فينول A، و 4′– هيدروكسي فينيل -4-هيدروكسي بنزوات	4،4′-ثنائي فلوروثنائي فينيل كيتون [3]
4،4′-ثنائي هيدروكسي بنزو فينون	4،4′-ثنائي كلوروثنائي فينيل سُلفون [4]
أوليغومير PEEK	1،5-بيس -(4-(4′-فلورو بنزويل)-فينوكسي)-نفتالين (1,5-BFPN) [5]
كاتيكول	4،4′-ثنائي فلوروثنائي فينيل كيتون [6]
(4-(4′-ثلاثي فلورو ميثيل)-فينوكسي فينيل)-هيدروكينون وهيدروكينون	4،4′-ثنائي فلوروثنائي فينيل كيتون [7]
الطريق الإلكتروفيلي	
مونومير محمّل بوظيفة إيثر	**حمض هالوجينيّ**
1،4-ثنائي فينوكسي بنزين	كلوريد تِرِفتالوإيل
ثنائي فينيل إيثر	كلوريد تِرِفتالوإيل و 1،4-ثنائي فينوكسي بنزين
مونومير متعدّد الوظائف	
كلوريد p-فينوكسي بنزويل	
كلوريد p-فينوكسي فينوكسي بنزويل	

PEEK

PEEK-WC

الشكل (6-2): أصنافٌ من PEEK [10]

F C O F + NaO ONa

الشكل (6-3): تكاثف 4،4′-ثنائي فلوروثنائي فينيل كيتون مع هيدروكينون

2.6. البلمرة والتصنيع

تُستعمل السيرورات الأساسيّة في البلمرة بالتكاثف، وتحديداً أنماط التفاعل النيوكليوفيليّة والإلكتروفيليّة.

1.2.6. السيرورة النيوكليوفيليّة

يستعمل الطريق النيوكليوفيلي الهيدروكينون و 4،4′-ثنائي فلوروثنائي هالوبنزوفينون مع أساس كمحفّز في مذيبات من قبيل N-مثيل-2-بيروليدون (NMP) أو السُلفولان. وعلى سبيل المثال، يُصنّع PEEK بتفاعل 4،4′-ثنائي فلوروثنائي فينيل كيتون مع ملح البوتاسيوم من الهيدروكينون، كما هو مبيّن في الشكل (6-3)(*).

(*) في الشكل (6-3) نجد ملح الصوديوم وليس البوتاسيوم (المترجم).

تتراوح درجات حرارة التفاعل بين 200^oC و 250^oC. يُبدي PEEK المُنتَج بهذه الطريقة وزناً جزيئيّاً منخفضاً، ولزوجة جوهريّة (IV) أقلّ من $0.7\,dl\,g^{-1}$، وخواص ميكانيكيّة ضعيفة نسبيّاً.

يمكن تحسين الطريق النيوكليوفيلي باستعمال ثنائي فينيل سُلفون بصفته مذيباً ذا درجة غليان مرتفعة[4]. في هذه السيرورة يتحوّل الهيدروكينون إلى ملحه ثنائيّ البوتاسيوم بالتسخين مع كميّة مُكافئة من كربونات البوتاسيوم أو بيكربونات البوتاسيوم، وحذف متزامن للماء عند $150\text{-}200^oC$، ثُم يتبع ذلك إضافة المونومير الثاني، أي 4،4′-ثنائي فلورو بنزو فينون. يُجرى تفاعل البلمرة عند $320\text{-}350^oC$ للحصول على بوليمير تنتمي لزوجته الجوهريّة إلى المجال $0.8-1.4\,dl\,g^{-1}$، ودرجة انصهاره حوالى $335\text{-}350^oC$. ويُقال إنّ البوليميرات التي يجري الحصول عليها بهذه الطريقة مفيدة في طلاء الأسلاك[4].

1.1.2.6. بوليميرات پولي(إيثر كيتون) ذات زمر إستر

من الصعب تحضير مواد بوليميريّة مركّبة من بولي إسترات البلورات السائلة، لأنّ جزيئات البلّورات السائلة تتجمّع ولا تمتزج مع بقيّة المكوّنات. ولذلك يجري تحضير بوليميرات مشتركة كتليّة التعاقب.

يمكن اصطناع البوليمير من 4،4′-ثنائي فلورو بنزو فينون بيس فينول A و 4′-هيدروكسي فينيل-4-هيدروكسي بنزوات[3]. ويستعمل NMP والتولوين بصفتهما مذيبين، وللإزالة الآزيوتروبيّة للماء. يجري التكاثف عند درجة حرارة 155^oC مدّة ثماني ساعات باستعمال شرَك دين–ستارك (Dean-Stark trap). في المرحلة الأخيرة من التكاثف، يُصرَّف التولوين وتُرْفع درجة الحرارة إلى 190^oC.

وبعدئذ تُحضّر بولي إسترات البلّورات السائلة من پولي(آريل إيثر كيتون) بإجراء بلمرة مشتركة لپولي(آريل إيثر كيتون) المحتوي على زمرة الإستر مع بولي إستر بلّورات سائلة. يجري اصطناع البولي إستر البلّوري من الفينيل هيدروكينون، تِرت-بوتيل هيدروكينون، وكلوريد 2-كلوروتِرِفتالويل وكلوريد إيزوفتالويل[3].

2.1.2.6. تحضير المسحوق

في تنويعٍ على هذه السيرورة، يمكن استعمال مونومير كيتيمين عوضاً عن المونومير الكيتونـــي في تحضير پولي (إيثر كيتيمين)[11]. يمكن حلّ بوليمير الكيتيميــن في MNP.

وبعدها تُحلّل زمر الكيتيمين مائياً (تُحلمه) باستعمال محلول حمضٍ مائيٍّ مُمدّد. يُعيد التحلّل المائي (الحلمهة) (Hydrolysis) البوليمير الكيتوني الذي يترسّب مسحوقاً دقيقاً. بهذه السيرورة يجري إنتاج جسيمات قياسها $0.5-5\mu m$.

ويقال إنّ هذه السيرورة أفضل بما لا يُقاس من الطحن لأنّها أرخص ثمناً، كما إنّ الطحن يولّد جسيمات أقطارها أكبر بكثير، وتحديداً $15-80\mu m$.

2.2.6. السيرورة الإلكتروفيليّة

يشتمل الطريق الإلكتروفيلي لإنتاج بوليميرات إيثريّة كيتونيّة عطريّة على استعمال مُحفّزات فريدل–كرافتس (Friedel-Crafts). يُستعمل $AlCl_3$ بصفته مُحفّزاً لبلمرة كلوريد p-فينوكسي بنزويل منفرداً، أو كلوريد p-فينوكسي بنزويل أو كلوريد تِرِفتالويل مع 1،4-ثنائي فينوكسي بنزين ليعطي PEK. ويجري الحصول على PEEK باستعمال كلوريد p-فينوكسي فينوكسي بنزويل[8]. تُجرى السيرورة في درجات حرارة منخفضة من قبيل $0-30^oC$. وعموماً يجري، نظراً إلى الطبيعة غير المتجانسة لهذا التفاعل، إنتاج بوليميرات غير مرغوبة ذات أوزان جزيئيّة منخفضة.

يمكن تغطية البوليمير من إحدى طرفي السلسلة البوليميريّة على الأقل بإضافة عوامل تغطية إلى الوسط التفاعلي. يؤدّي ذلك إلى إيقاف النمو المستمرّ لتلك السلسلة ويتحكّم بالوزن الجزيئي للبوليمير الناتج، كما تُبيّن ذلك اللزوجة الجوهريّة للبوليمير. يُنتجُ الاستعمال المدروس لعوامل التغطية بوليميراتٍ أوزانها الجزيئيّة محصورة في مجال ضيّق مُختار، ويُقلّل من تكوّن الهلام أثناء البلمرة، ويقلّل من تشعُب السلاسل البوليميريّة، ويزيد من استقرار الصهارة. تُستعمل عوامل تغطية نيوكليوفيليّة وإلكتروفيليّة لتغطية البوليمير عند كلِّ نهاية لسلسلته.

عوامل التغطية النيوكليوفيليّة المفضّلة هي 4-كلوروبيفينيل، و 4-فينوكسي بنزو فينون، و 4-(4-فينوكسي فينوكسي) بنزو فينون، وبيفينيل، و 4-بنزين سُلفونيل فينيل فينيل إيثر. يُبدي PEEK الذي نحصل عليه بهذه السيرورة درجة عالية من التشعّب. وتؤدّي هذه العيوب البنيويّة إلى خفض درجة الانصهار من ما يزيد على 330^oC إلى حوالى $315-320^oC$[12].

تُعطي البلمرة بالتكاثف لكلوريد ترِفتالويل مع ثنائي فينيل إيثر وثنائي فينوكسي بنزين بوليميراً مشتركاً من PEK وPEEK[9]. يستعمل ثلاثي كلور الألمنيوم وكلور الليثيوم بصفتهما محفّزات فرايدل–كرافتس، وتجري السيرورة في معلّق طيني القوام من ثنائي كلوروميثان.

تحتوي البوليميرات المُحضَّرة من ثنائي فينيل إيثر وكلوريد ترِفتالويل، أو من مزيج من كلوريد ترِفتالويل وكلوريد إيزوفتالويل على زمر كزانثيدرول (Xanthydrol) نهائيّة، وهي تسعى إلى جعل صهارة البوليمير غير مستقرّة. إنّ إضافة مونومير مشترك مناسب، مثل ثنائي فينوكسي بنزين، تؤدّي نوعاً ما إلى حذف محتوى زمر كزانثيدرول النهائيّة، ويُحسّن استقرار الصهارة. وعليه فإن محتوى أعلى من ثنائي فينوكسي بنزين يزيد الاستقرار الحراري.

لقد وُجِدَ أنّه ليست فقط طبيعة الوحدات المتكرّرة هي عامل حاسم في الحصول على خواص حراريّة وميكانيكّة جيّدة، بل إنّ طبيعة الزمر النهائيّة هي أيضاً حاسمة في تحقيق الاستقرار الحراري[12]. ومن الممكن عن طريق التلاعب بالزمر النهائيّة تحقيق بنى PEEK تُظهر استقراراً أفضل. ينتج من الزمر النهائيّة غير النشطة استقرار حراري أفضل ومعالجة للصهارة أيسر. تُنجز تغطية النهايات بواسطة مركّب عطري مثل البنزين أو التولوين أو الكزيلين أو الفينول أو الأنيزول أو ثنائي فينيل إيثر.

3.2.6. **المزائج**

إنّ المزائج من بوليميرات پولي (آريل إيثر كيتون) وبعض بوليميرات پولي (أميد إيميد) وپولي (إيميد) (PI) عالية التوافق. إنّها تسعى إلى تكوين طور واحد في الحالة اللا متبلورة وهي مِن ثَم أنظمة مَزوْجَة. ينتج من ذلك أنّ هذه الخلائط تحسّن قابليّة معالجة بوليميرات الپولي (أميد إيميد) والپولـــي (إيميد) تحسيناً ملموساً، وعلاوة على ذلك، فإننا بزيادة درجة حرارة التحوّل الزجاجي T_g لبوليمير پولـــي (آريل إيثر كيتون) نزيد درجة الحرارة القصوى لاستعماله زيادة جوهريّة[13].

نظراً إلى مَزوْجيِّة (قابلية مزج) هذه الخلائط، فإنّ العيّنات المقولبة بالحقن منها تكون شفّافة، وذلك بالرغم من كون پولي (آريل إيثر كيتون) غير شفّاف في الشروط العادية للقولبة بالحقن. ولكن، بالمعالجة الحراريّة المُناسبة، تمكن إزالة شفافيّة پولي (آريل إيثر كيتون) ببلورته.

إنّ PEEK مَزوْجٌ مع پولي (إيثر إيميد) (PEI). بوليمير PEI أرخص من PEEK وهو يُستعمل كمادة متلدِّنة حراريًّا وغير متبلورة، ولقد جرى عرض حركيّة التبلور وغيرها من خواص هذه المزائج في الأدبيّات [14].

4.2.6. التعديل

تمكن سلفنة PEEK لتحقيق بعض قابليّة الانحلال في حمض الكبريت المركّز [15].

1.4.2.6. تحميل السطوح بوظائف

يمكن التحكّم بخواص سطح PEEK عبر تحميل سطحه بوظائف. على سبيل المثال يمكن لأغشية PEEK ذات السطح المعدّل أن تستعمل في حقل زراعة الخلايا. لذلك هناك بعض الاهتمام بتعديل السطح.

يمكن إدخال زمر هيدروكسيل بالمعالجة ببوروهيدريد الصوديوم [16]. ثُمّ يمكن بعد ذلك مُفاعلَة زمر الهيدروكسيل (PEEK-OH) مع حمض 4-أمينو بنزويك أو حمض السوكسيناميك. إضافة إلى ذلك تمكن توظيف PEEK بزمرالأمين [17]. ويمكن زرع سطوح أغشية PEEK بمركّبات الأريل أزيد المحمّلة بالوظائف باستعمال التشعيع فوق البنفسجي [18]. تنتمي مركّبات الأزيد العطريّة مثل حمض 4-أزيدو-رباعي فلورو بنزويك أو N-بوتيل-N′-(4-أزيدوفينيل) ثيو يوريا إلى صف الكواشــف القابلة للتنشيط ضوئياً. يمكن زرع هذه المركّبات ضوئياً على سطح PEEK.

إنّ المعالجة ببلازما الأوكسجين هي طريقة أخرى لتعديل السطح. تؤثّر المعالجة ببلازما الأوكسجين في طبوغرافيا السطح وتكشف النقاب عن البنية المتكوّرة لبوليمير PEEK [19].

3.6. الخواص

يبيّن الجدول (6-2) الخواص الفيزيائيّة لبوليميرات PEEK. بدون مواد مالئة يتصف هذا البوليمير بلون مائل إلى البني الفاتح. تمتلك بوليميرات التلدّن الحراري العطريّة البولي إيثريّة الكيتونيّة، مثل PEEK، نقطة انصهار أعلى من 330^oC، ويمكن أن تزيد درجة حرارتها عند الخدمة عن 260^oC. وهي تُبدي مُقاومات ميكانيكيّة عالية، فمقاومة شدها أكبر من 85 MPa على سبيل المثال[12]. يمكن استعمال PEEK استعمالاً دائماً إلى درجة حرارة 250^oC، حتى في الماء الساخن أو بخار الماء.

يبين الجدول (6-3) المقاومة الكيميائيّة لبوليميرات PEEK. يُبدي PEEK مقاومة كيميائيّة مرموقة، تمكن مقارنتها بالبوليميرات الفلوريّة. ولقد حصل PEEK على الموافقة من إدارة الغذاء والدواء الأميركيّة (FDA). يحصل تشبيك تصالبي في بوليمير PEEK عند تشعيعه في الخلاء تحت الإجهاد. تُظهر خصائص الشدّ لرقائق PEEK بعد التشعيع بالأشعّة فوق البنفسجيّة مَيْلاً نحو الهشاشة. وسبب ذلك ليس فقط التشبيك بل أيضاً توجّه السلاسل الجزيئيّة الناتج من ارتفاع درجة حرارة العيّنة. علاوة على ذلك، فإن إجهاد الشد المطبّق أثناء التعريض للإشعاع يُسرّع التقطّع الجزيئي ويُعيق التشبيك[20].

1.3.6. الخواص الميكانيكيّة

تتحسّن خواص الاهتراء للمواد المركّبة على أساس PEEK والمملوءة بنسبة 5 في المئة من مركب Al_2O_3 النانومتري أو الميكروني، مُقابل الفولاذ الكربوني الوسطي (Medium carbon steel)، وذلك عند إضافة Al_2O_3. ولكن بالمُقابل، لا تتحسن خواص الاحتكاك. إلاّ أنّ الملء بنسبة 10% من بوليمير پولي(رباعي فلورو إيثيلين) (PTFE) في PEEK النقي يؤدّي في آن واحد إلى نقصان معاملي الاحتكاك والاهتراء للمادّة المركّبة المملوءة[21].

لهذا السبب، نجد أن المواد المركّبة من PTFE المملوءة بـــ PEEK موادّ جذّابة بصفتها مُزلّقات صلبة. ويُفترض أن مفعولاً تضامنيّاً يُلغي آليّة الاهتراء المُسيْطرة عند كلٍّ من مكوّنات المادّة المركّبة[24,23]. يبين الجدول (6-4) الوسطي الزمني لمعاملات الاحتكاك في تبعيّته للتركيبات.

الجدول (6-2): خواص بولي(إيثر إيثر كيتون) [22a]

الخواص الفيزيائيّة	القيمة	الواحدة
الكثافة	1.3	$g\,cm^{-3}$
امتصاص الماء	0.5	%
امتصاص الرطوبة عند التوازن	0.5	%
نفاذ بخار الرطوبة	6.5	$cm\,mm\,m^{-2}\,d^{-1}$
نفاذ الأوكسجين	55	$cm\,mm\,m^{-2}\,d^{-1}$
الخواص الميكانيكيّة		
مقاومة الشد، خضوع	97	MPa
الاستطالة عند الانهيار	60 <	%
معامل المرونة	3.5	GPa
معامل الانحناء	4.1	GPa
مقاومة الانحناء عند الخضوع	170	MPa
مقاومة الانضغاط عند الخضوع	118	MPa
نسبة بواسون	0.4	
معامل إجهاد القص	1.3	GPa
مقاومة القص	53	MPa
صدم أيزود، المثلوم	0.63	$J\,cm^{-1}$
الخواص الحراريّة		
السعة الحراريّة	2.16	$J\,g\,K^{-1}$
الموصليّة الحراريّة	0.25	$W\,m^{-1}\,K^{-1}$
نقطة الانصهار	340	^{o}C
درجة حرارة الخدمة القصوى، هواء	315	^{o}C
درجة حرارة الانحراف عند 1.8 MPa	160	^{o}C
درجة حرارة الهشاشة	–65	^{o}C
درجة حرارة التحول الزجاجي	143	^{o}C
الاشتعاليّة، UL94	V-0	
دليل الأوكسجين	35	%

[a] فيكتركس Victrex®PEEK 450G.

الجدول (3-6): المقاومة الكيميائيّة بولي(إيثر إيثر كيتون) [22a]

المادّة الكيميائيّة	20°C	60°C	100°C
ألدهيد الخل	لا يُنصح	لا يُنصح	مقاوم
حمض الخل (ثلجي/ لامائي)	مقاوم	مقاوم	لا يُنصح
أسيتون	مقاوم	مقاوم	مقاوم
أسيتيلين	مقاوم	مقاوم	مقاوم
كحولات	مقاوم	مقاوم	مقاوم
إستيرات أليفاتيّة	مقاوم	مقاوم	مقاوم
الماء الملكي	مقاوم	مقاوم	لا معطيات
مذيبات عطريّة	مقاوم	مقاوم	مقاوم
بنزين	مقاوم	مقاوم	مقاوم
محاليل ملحية مشبعة	مقاوم	مقاوم	مقاوم
بروم	لا يُنصح	لا يُنصح	لا يُنصح
كلور رطب	مقاوم	مقاوم	مقاوم
كلوروفورم	مقاوم	مقاوم	مقاوم
منظفات اصطناعيّة	مقاوم	مقاوم	مقاوم
مستحلبات مركّزة	مقاوم	مقاوم	مقاوم
فلور جاف	مقاوم	مقاوم	مقاوم
فورم ألدهيد (40 في المئة)	مقاوم	مقاوم	مقاوم
حمض النمل	مقاوم	مقاوم	مقاوم
حمض كلور الماء المركّز	مقاوم	مقاوم	لا معطيات
بيروكسيد الهيدروجين (30 في المئة)	مقاوم	مقاوم	مقاوم
أوكسيد الكالسيوم (CaO)	مقاوم	مقاوم	مقاوم
ميثانول	مقاوم	مقاوم	مقاوم
نفتا	مقاوم	مقاوم	مقاوم
حمض الآزوت (50 في المئة)	مقاوم	مقاوم	مقاوم
حمض الآزوت المدخن	لا يُنصح	لا يُنصح	لا يُنصح
الزيوت، ديزل	مقاوم	مقاوم	مقاوم
الزيوت، أساسيّة	مقاوم	مقاوم	مقاوم
حمض البركلوريك	مقاوم	مقاوم	مقاوم
فينول	مقاوم	مقاوم	لا معطيات
ماء البحر	مقاوم	مقاوم	مقاوم
ثاني أوكسيد الكبريت الجاف	مقاوم	مقاوم	مقاوم
ثالث أوكسيد الكبريت	مقاوم	مقاوم	مقاوم
حمض الكبريت (70 في المئة)	مقاوم	مقاوم	مقاوم
حمض الكبريت (95 في المئة)	لا يُنصح	لا يُنصح	لا يُنصح
حمض الكبريت المدخّن	لا يُنصح	لا يُنصح	لا يُنصح

الجدول (6-4): الوسطي الزمني لمعاملات الاحتكاك تابعاً للمحتوى من PEEK فيPTFE [23]

PEEK في PTFE %	معامل الاحتكاك $\overline{\mu}$
0	0.135
50	0.111
100	0.353

4.6. الإضافات الخاصّة

1.4.6. مُثبّتات الصُّهارة

أثناء معالجة الصهــارة، يُبدي بوليمير پولي (آريل إيثر كيتــون)، مَيلاً قوياً إلى التشبيك. وهذا سلوكٌ غير مرغوب إذْ تزداد لزوجة الصهارة وتعاني ذلك خواص البوليمير. ومع ازدياد طول فترة التعرض في حالة الصهارة، يُصبح تصنيع الصهارة تدريجيّاً أصعب فأصعب.

إنّ أكاسيد أو سلفيدات المعادن الثنائيّة التكافؤ غير القابلة للتحلّل المائي مثل أوكسيد التوتياء، أو كبريت التوتياء هي مثبّتات جيّدة لبوليميرات پولي (آريل إيثر كيتون). ولقد جرى أيضاً استعمال مركّبات الفوسفيت وثنائي الفوسفونيت العطريّة العضويّة بصفتها مُثبّتات. هذه المركّبات مبيّنة في الشكل (6-4).

ونجد في ثلاثي فينيل الفوسفات ومشتقاته المُستبدَلة مثل ثلاثي كريزيل الفوسفات مركّبات مُثبتة أخرى[25]. ولكن جرى الاعتراض على هذه المركّبات، لأنه نظراً إلى ارتفاع ضغط أبخرتها، فهي يمكن أن تتطاير من الصُهارة عند درجة الحرارة المعتادة لمعالجة پولي(آريل إيثر كيتون)، وهذا يمكن أن يؤدي إلى انطلاق روائح مزعجة، وإلى طلاءات تتكوّن على سطح القوالب في حالة القولبة بالحقن. لهذا السبب فقد جرى اقتراح مُثبّتات أقلّ تطايراً [26].

المركّبات من نوع الفوسفونيت أقل فعاليّة بكثير من مركّبات الفوسفيت في تثبيت بوليميرات پولي (آريل إيثر كيتون). إلاّ أنّ إضافة مركّبات عضويّة فوسفوريّـــة بالتزامن مع حمض عضوي مثل حمض الأوكزاليك أو حمض الخلّ يؤدي إلى انخفاض ملموس جدّاً في لزوجة الصهارة، حتّى في الحالة التي يكون فيها للمركّب الفوسفوري دورٌ ضارٌ. يمكن تلخيص نتائج استعمال المثبّتات كما يلي[1]:

1. في الوقت الذي يُبدي الفوسفيت تأثيراً ضئيلاً في تدفق الصهارة، فإنّ الفوسفونيت يخفضها بقساوة وله من ثَمّ تأثير ضارٌ.

2. لحمض الأوكزاليك دورٌ ضارٌ كبير على تدفّق الصهارة.

3. إن جمع الفوسفيت أو الفوسفونيت مع حمض الأوكزاليك أوحمض الخل يُحسن تدفّق الصهارة مقارنةً بالعيّنات غير المُثبتة.

تريس (2،4- ثنائي- ترت- بوتيل فينيل)فوسفيت

تِتراكيس (2،4- ثنائي-ترت- بوتيل فينيل)-4،4- بيفينيلين ثنائي فوسفونيت

الشكل (6-4): المُثبتات على أساس الفوسفور. Mark 2112 : تريس (2،4- ثنائي- ترت- بوتيل فينيل) فوسفيت، وSandostab®-P-EPQ : تِتراكيس (2،4- ثنائي- ترت- بوتيل فينيل) - 4،4- بيفينيلين ثنائي فوسفونيت

2.4.6. الموالئ ومواد التقوية

في تطبيقات متنوّعة للمواد الهندسيّة، يُستعمل PEEK كمادّة مركّبة مع مواد مقويّة. تشتمل هذه المواد المقويّة على ما يلي :

- الألياف الزجاجيّة.
- ألياف الكربون.
- ألياف البولي(أميد).

كما إنّ الهيدروكسي أباتيت وأوكسيد الألمنيوم ونتريد الألمنيوم هي مواد مالئة أخرى [27,28]. وتُستعمل أيضاً موالئ نانويّة. يُبدي بوليمير PEEK المملوء بالسيليكا أو الألومينا ذات القياسات النانويّة $15-30\,nm$ تحسُّناً في الخواص الميكانيكيّة بنسبة $20-50$ في المئة [29]. يمكن تخفيض الميل نحو التكتل بتعديل سطح الموالئ بحمض الستياريك [30].

5.6. تطبيقات

تمتلك مشتقات PEEK فائدة تجاريّة مهمّة بصفتها لدائن، وخصوصاً كقطع مقولبة ومواد مركّبة مع ألياف الزجاج والكربون والكڤلار، وذلك في تطبيقات إنشائية متنوّعة، تشمل صناعات الطيران والصناعات الهندسيّة عموماً. يجد PEEK تطبيقاته أيضاً كقضبان مبثوقة ومقاطع لتصنيع بطانات، وسدادات إحكام، وغيرها.

عموماً، تجري المعالجة باستعمال البواثق وآلات القولبة بالحقن في درجات حرارة في المجال من $360^{o}C$ إلى $400^{o}C$، مما يتطلّب استقراراً حراريّاً عالياً [12]. يعطي الجدول (6-5) أمثلة على استعمال هذه البوليميرات، وسنأتي لاحقاً على مناقشة بعضها تفصيلاً.

1.5.6. الطلاء غير اللاصق

من المعروف أنّه يمكن طلاء مقالي الطبخ ببوليمير PTFE للحصول على سطوح لا يلتصق عليها الطعام المقلي. تُحسِّن إضافة PEEK مقاومة الطلاء للخدش، وعلاوة على ذلك يمكن استعمال PEEK بدون مزجه مع راتنج فلوروكربوني لتكوين طبقة طلاء تحتيّة قاسية [37].

الجدول (6-5): حقول استعمال مواد اليولي(إيثر إيثر كيتون)

حقول الاستعمال	المراجع
تطبيقات الزالقات والإحكام	
مواد انزلاق	32, 31
سدّادات إحكام قواعد الصمّامات	33
سدّادات إحكام خلايا الدفق التحليلي	34
سدّادات إحكام الخلاء العالي	36, 35
الطلاءات	
مقالي الطبخ	37
سطوح مقاومة الاهتراء المطليّة في المضخات	38
التطبيقات الكهربائية	
عقد الكبلات	39
عزل الكبلات	40
البطاريّات القابلة لإعادة الشحن	41
التطبيقات الطبيّة	
مواد القثطرات في الجسم	43, 42
أنظمة التعويضات المفصليّة	44
صفائح انضغاط العظام	45
بدائل العظام	46

تُلَبَّد الطلاءات في درجة حرارة بين $400^{o}C$ و $420^{o}C$. يتمتّع مسحوق PEEK بقياس حبيبات حوالى $20\mu m$ وسطياً. الموالئ الخاملة المناسبة هي من زمرة الأكاسيد المعدنيّة أو السيليكا أو جسيمات الميكا أو الموالئ القشريّة.

2.5.6. الأغشية الفاصلة المساميّة

تُستعمل الأغشيّة البوليميريّة الفاصلة ذات المسامات المكرويّة استعمالاً واسعاً في سيرورات الترشيح والتنقية، من قبيل ترشيح مياه الصرف، وتحضير المياه الفائقة النقاوة، وفي التطبيقات الطبيّة أو الصيدلانيّة أو الغذائيّة، بما يشمل إزالة المتعضيات المكرويّة والديلزة (التصفية الغشائية) وترشيح البروتينات.

لقد وجدت هذه الأغشية استعمالاً واسعاً لأغراض متنوعّة. ولكنها تُعاني عدّة عيوب، مثل توزيع عريض وغير منتظم لقياس المسامات، ومقاومة محدودة للكيماويات، والمذيبات والحرارة.

تُظهر بوليميرات پولي(آريل إيثر كيتون) مقاومة كيميائيّة وحراريّة واضحتين. وهي عمليّاً غير قابلة للانحلال في جميع المذيبات الشائعة في درجة حرارة الغرفة. تجعل هذه الخواص بوليميرات الپولي(آريل إيثر كيتون) مواد جذّابة لتحضير أغشية مساميّة.

ولكنّ تطبيق بوليميرات الپولي(آريل إيثر كيتون) في صناعة الأغشية بقي محدوداً بسبب عسر معالجتها، الأمر الذي منع استعمال الطرائق التقليديّة، على أساس المذيبات، في صبّ الأغشية. هناك عدّة طرق معروفة لتحضير أغشية پولي(آريل إيثر كيتون).

يمكن الحصول على أغشية مساميّة من PEEK من محاليل في حمض الكبريت الكثيف. في هذه السيرورة يمر PEEK بعمليّة سلفنة في بيئة حمض الكبريت الكثيف، ويفقد بعضاً من خواصه المرغوبة. واقتُرِح الحصول على غشاء PEEK غير مُسلْفن باستعمال حمض كبريت أقل تركيزاً منعاً من السلفنة. تُكوَّن الأغشية بصب محلول PEEK لتكوين طبقة رقيقة ثُم يتبع ذلك تخثّرٌ. [47] ينتج من هذه السيرورة كميّات كبيرة من الحمض للتخلص منها.

يمكن تجنّب السلفنة، باستعمال درجات حرارة منخفضة؛ $15^{o}C$ مثلاً [48]. ولكن، عند درجات حرارة منخفضة يمكن فقط تكوين محاليل ممدّدة من PEEK في حمض الكبريت المركّز. وفي مُقاربة أخرى يمكن استعمال مذيبات حمضيّة غير مُسلَفِنة مثل حمض الميثان السلفوني، و حمض ثلاثي فلور الميثان السلفوني [10]. بديلاً من أنظمة المذيبات على أساس حمضي لتحضير أغشية PEEK هناك طريقة بديلة تعتمد على استعمال مذيبات ومُلدّنات ذات نقطة غليان مرتفعة يمكنها حلّ PEEK عند درجات حرارة مرتفعة. نجد في الأدبيّات [49] قيم الانحلاليّة في 104 مذيباً مختلفاً.

بعض هذه المعطيات مبيّنٌ في الجدول (6-6). يمثّلُ كلٌّ من البنزوفينون و1-كلورو نفتالين مثالاً على مذيبٍ عضوي قطبي ذي درجة غليان مرتفعة [49]. تتكوّن المادّة المساميّة النهائيّة بإزالة المذيبات القطبيّة أو المُلدّنات بحلّها في مذيب ذي درجة غليان منخفضة.

وتَستعملُ طريقةٌ أخرى لتحضير الأغشية سيرورةَ عكس الطور المحرّض حرارياً ((Thermally induced phase inversion (TIP)). تُشير TIP إلى سيرورة يجري فيها حلّ البوليمير في مذيب تكون انحلاليّة البوليمير فيه تابعة لدرجة الحرارة.

يُبثق أو يُصب مزيج البوليمير\مذيب بدرجات حرارة مرتفعة. عندما تقترب درجة الحرارة من درجة حرارة الجو المحيط، ينفصل طورٌ غني بالبوليمير من المذيب. يجري بعدئذ إزالة المذيب من المزيج المنفصل الطور باستنزافه. إنّ بوليميرات مثل پولي(سُلفون) مُناسبة للاستنزاف [52].

وبالمُماثَلة، يجري في مرحلة أولى تحضير خلائط PI\PEEK. يُزال PI من المزيج بالتحليل الانتقائي [53]. على وجه الخصوص، يمكن تحليل PI بوضع الجزء المتشكل في تماس مع أمين أوّلي أليفاتي، مثل أحادي إيثانول أمين، فتتشكّل شظايا منخفضة الوزن الجزيئي سهلة الإزالة.

تُمكن أيضاً سلفنة PEEK لتكوين أغشية موصلة بروتونيّاً. تُستعمل هذه الأغشية بصفتها أغشية كهرليتيّة في خلايا الوقود [51]. البوليمير المُسلفن قابلٌ للانحلال في مزائج من المذيبات العضويّة مع الماء، وهو أمرٌ غير مرغوب. لهذا السبب يجري تشبيك زمر حمض السلفونيك جزئياً، بتفاعل تكاثف مبيّن في الشكل (6-5). يتحقّق التشبيك التصالبي بتسخين المادّة المُسلفنة حتى الدرجة $120^{o}C$ في الخلاء. وتؤمّن الموصليّة الكهربائية زمر حمض السلفونيك المُحتجزة.

يمكن تحسين الموصليّة البروتونيّة لبوليمير پولي(إيثر إيثر كيتون) المُسلفن باستعمال أنماط خاصّة من PEEK، وتحديداً البوليميرات المشتركة كتلية التعاقب المكوّنة من كتلة كارهة للماء وأخرى مُحبة له [54].

إنّ بوليمير PEEK-WC هو بوليمير PEEK مُعدّل، كما هو مبيّن في الشكل (6-2). يمكن تحضير أغشية فصل غازات غير متناظرة فائقة الرقّة من PEEK المعدّل بتقنية عكس الطور جاف\رطب [55,56]. يمكن تحت شروط أمثليّة الحصول على أغشية ذات مورفولوجيا مفتوحة الخلايا، وقشرة كثيفة فائقة الرقّة سماكتها حوالى 50 nm. تُحضّر

الأغشية الفاصلة بصبّ طبقة رقيقة من محلول PEEK-WC على صفيحة زجاجيّة، ثُم تُخثَّر وتُجفَّف وتُزال الأغشية عن الصفيحة الزجاجيّة.

الجدول (6-6): انحلاليّة PEEK في مذيبات متنوعة [49]

المركّب	الوزن الجزيئي [D]	نقطة الانصهار [°C]	نقطة الغليان [°C]	الانحلاليّة [%]	عند درجة [°C]
ثلاثي فينيل ميثانول	260	161	360	< 50.1	349
ثلاثي فينيل ميثان	244	93	359	< 50.2	349
ثلاثي فينيلين	228	196	438	< 50.0	350
1،2،3-ثلاثي فينيل بنزين	306	158	–	< 50.1	349
حمض 4-بيفينيل كربوكسيليك	198	225	–	> 50.1	349
ثنائي فينيل كربونات	214	79	301	> 10.1	302
بيبنزيل	182	51	284	> 10.3	274
فوسفات ثنائي الفينيل والميثيل	264	–	389	> 10.0	349
1-برومو نفتالين	207	-1	280	> 9.8	274
N،N-ثنائي فينيل فورم أميد	197	71	337	> 25.2	302
بنزوات الفينيل	198	69	298	> 9.8	274
1-فينيل ديكان	218	–	293	> 10.2	274
1-ميثوكسي نفتالين	158	–	269	> 10.0	240
4-برومو ثنائي فينيل إيثر	249	18	305	> 24.8	302
4-برومو ثنائي فينيل إيثر	249	18	305	> 5.4	241
بنزوفينون	182	50	305	> 24.9	302
ثنائي فينيل إيثر	170	27	259	> 10.1	241
ثنائي أوكتيل فتالات	391	-50	384	> 10.8	349
خماسي كلوروفينول	266	189	310	> 50.6	302
4،4′-ثنائي هيدروكسي بنزوفينون	214	214	–	> 50.0	319

H_2SO_4 +

الشكل (6-5): تشبيك زمر السلفونات المتدلية[51]

إضافة إلى ما سبق فقد جرى تحضير أغشية PEEK-WC بسيرورة عكس الطور باستعمال موائع فائقة الحديّة. يؤدي المائع الفائق الحديّة دور لامذيب، ومقارنة بطريقة عكس الطور جاف\رطب فإنّ المائع الفائق الحدّية يتيح تعديل قياس الخلايا ومورفولوجيا الغشاء تبعاً للشروط التجريبيّة، مثل تركيز البوليمير ودرجة الحرارة والضغط. يمكن الحصول على غشاء جافّ بسرعة ومن دون معالجات لاحقة إضافيّة[57].

تُبدي أغشية PEEK المُسلفنة موصوليّة بروتونيّة، وهي من ثَمّ مرشّحة للاستعمال في تطبيقات خلايا الوقود. ولقد جرى وصف أنماط متنوّعة من بوليميرات پولي(إيثر كيتون) في الأدبيّات:

- پولي(إيثر كيتون) المُسلفن (SPEK)،
- پولي(إيثر إيثر كيتون) المُسلفن (SPEEK)،
- پولي(إيثر كيتون كيتون) المُسلفن (SPEKK)،
- پولي(إيثر إيثر كيتون كيتون) المُسلفن (SPEEKK)،
- پولي(إيثر إيثر كيتون) المُسلفن المعدّل (SPEEK-WC).

يعود سبب الاهتمام بهذه المواد إلى أنّ الأغشية المصنّعة على أساس بوليميرات البولي(إيثر كيتون) تتمتّع باستقرار كيميائي وميكانيكي جيدين، وموصليّة بروتونيّة عالية، ونفوذيّة منخفضة للميثانول وكلفة زهيدة نسبة إلى غشاء نافيون (Nafion)[59, 58].

تتأثّر الموصليّة البروتونيّة بدرجة سلفنة البوليمير. ترتفع درجة حرارة الانتقال الزجاجي مع ازدياد درجة السلفنة[60]. ولتحسين الموصليّة البروتونيّة، وخصوصاً في الأغشية ذات الدرجة المنخفضة من السلفنة، يمكن تضمين الحاضنة البوليميريّة سُلفوفينيلين فوسفونات فوسفات الزيركونيوم $Zr(HPO_4)(O_3PC_6H_4SO_3H)$ اللامتبلور[59].

لقد جرى اختبار أغشية PEEK-WC المُسلفنة بدرجة سلفنة 15−40 في المئة بصفتها أغشية كثيفة في تطبيقات خلايا الوقود. ولقد جرى استعمال تقنيّة تبخير المذيب، مع المذيب ثنائي ميثيل أسيت أميد، لتحضير أغشية كثيفة. وقد لوحظت نسبة امتصاص للماء حتّى 15 في المئة في حالة الأغشية الفاصلة الكثيفة عند $80^{o}C$. وتُبدي الأغشية أداءً كهركيميائياً يُقارن بأغشية نافيون[61].

يمكن تحسين أداء مثل هذه الأغشية بحجز الحموض المتعددة المُغايرة ضمن الحاضنة البوليميريّــة. حيث تُستعمــل أحماض مثل حمض التنغستوفوسفوريــك ($H_3PW_{12}O_{40}$) وحمض السيليكوتنغستيك ($H_4SiW_{12}O_{40}$) وحمض الفوسفوموليبديــك ($H_3PMo_{12}O_{40}$) بصفتها إضافات في الأغشية الفاصلة المركّبة[63, 62].

إنّ الأغشية ذات المسامات المكرويّة المصنوعة من مزيج PEEK-WC وبولي (يوريثان) هي موضع اهتمام في العلوم الطبيّة، مثلاً في دعم المحافظة الطويلة الأمد على خلايا الكبد البشريّة وفي مفاضلتها[64].

3.5.6. البطاريات القابلة لإعادة الشحن

تُستعمل البطاريات اللامائيّة القابلة للشحن الشبيهة بقطع النقود في حقل مصادر الطاقة الاحتياطيّة للتجهيزات الإلكترونيّة، وذلك بسبب مميّزاتها المتمثّلة في ارتفاع كثافة طاقتها وخفّة وزنها. في حالة بطّاريّة على أساس الليثيوم، يجب لحم الليثيوم بالضغط، أو توضيعه كهركيميائياً على المسرى السالب.

في هذه البطاريات، يكون مُهمّاً على وجه الخصوص اختيارُ المادّة التي تُصنع منها سدادات الإحكام، التي تجعل البطاريّة كتيمة للهواء والسوائل، وتضمن عزل عُلبتي المسريين الموجب والسالب. تقليدياً، يُستعمل بوليمير بولي (بروبيلين) (PP) بصفته مادّة

لسادّات الإحكام ، بسبب مميّزاته في مُقاومة المواد الكيميائيّة، والمرونة، ومقاومة الزحف، وقابليته للقولبة مما يتيح قولبته بالحقن، وأخيراً لأنّه زهيد الثمن.

غالباً ما تُلحم بطاريات مصادر الطاقة الاحتياطيّة للذواكر على لوحات التوصيل إلى جانب تجهيزات الذواكر. يُنجز ذلك بتمرير لوحة التوصيل في فرنٍ درجةُ حرارته 200-230 درجة مئويّة، وهذا ما يتيح لمادّة اللحام أن تنصهر وتُحقّق اللحام. تسمّى هذه السيرورة باسم اللحام بالانحسار (Reflow soldering).

إذا لم تُصَمّم التجهيزة لتستعمل موادّ مُقاومة للحرارة، يمكن أن تفقد بعض وظائفها أثناء عملية اللحام بالانحسار. ويمكن أن تتفاعل خليطة الليثيوم مع المحلول الكهرليتي وغيره من مكوّنات البطاريّة ليُسبّب انتفاخاً مباشراً أو انفجاراً. لهذا السبب، يجب استعمال مواد مُقاوِمة لدرجة حرارة اللحام بالانحسار في كلٍّ من المحلول الكهرليتي والفاصل وسادّة الإحكام.

لقد جرى اختيار مواد خاصّة كمركّبات للبطاريّات بعد أخذ هذه المشاكل بعين الاعتبار. لن نذكر طبيعة المساري أو الكهرليت بالتفصيل، ولكن سنركّز الاهتمام على البوليميرات المقترحة.

يُستعمل غشاءٌ عازل ذو ناقليّة شارديّة كبيرة، ومقاومة ميكانيكيّة محدّدة سابقاً، بصفته فاصلاً. الألياف الزجاجيّة هي الأكثر استقراراً بصفتها مادّة للاستعمال في اللحام بالفيضان. ولكن يمكن أيضاً استعمال راتنج ذي درجة تشوّه حراري 230^oC أو أكثر مثل پولي (سلفيد الفينيلين) وپولي (ترِفتالات الإيثيلين) وپولي (أميد) وپولي (إيميد) وغيرها. قياس المسامات في الفاصل مُحدَّدٌ في المجال المستعمل عموماً في البطاريات، أي مسامات من $0.01\mu m$ إلى $10\mu m$.

أما بشأن سادة الإحكام، فلقد تبيّن أنه بدلاً من PP، فإنّ پولي (سلفيد الفينيلين) وپولي (ترِفتالات الإيثيلين) وپولي (أميد) وبوليمير البلورات السائلة وراتنج البوليمير المشترك رباعي فلورو إيثيلين/برفلوروألكيل ڤينيل إيثر وPEEK وپولي(إيثر نتريل)، لا تُحدِث انفجاراً ولا تعاني العيوب الأخرى عند درجة حرارة اللحام بالانحسار [41] .

4.5.6. الطلاءات

يمكن تحضير طلاءات PEEK على ركائز الألمنيوم أو الفولاذ غير القابل للصدأ باستعمال تقنيّة البخ باللهب. ولكنّ الطلاءات التي نحصل عليها بهذه الطريقة هي بكلِّ بساطة تراكمٌ للمسحوق بمساميّة عالية بخواص ميكانيكيّة سيّئة.

يمكن الحصول على طلاء كثيف بالمعالجة بالليزر. أثناء هذه المعالجة يُعاد صهر الطلاء البوليميري. لقد جرى اختبار عدّة أنواع من الليزرات، أكثرها مُلاءمة للحصول على طلاءات متراصّة هو ليزر ثاني أوكسيد الكربون. تُظهر الطلاءات المُعالجة بالليزر بنية لا متبلورة. ولكن لم يُلاحظ أي تعديل كيميائي واضح بعد سيرورة البخ باللهب والمعالجة الليزريّة [65].

يمكن إنجاز تلبيد طلاءات PEEK باستعمال تقنيّات التلبيد بالأمواج المكرويّة. ولقد أُثبت أنّ كربيد السليكون الموزّع في الحاضنة البوليميريّة هو ماصٌ جيّدٌ للإشعاع المكروي بسبب ارتفاع مُعامل الضياع الديليكتريكي فيه [66]. تزداد مساحة سطح التماس بين الحاضنة البوليميريّة والمالئ اللاعضوي مع نقصان أقطار الجسيمات، لهذا السبب تكون الجسيمات النانويّة أفضل من الجسيمات المكرويّة. ينخفض خطر وقوع تسخين زائد في حالة الجسيمات الأصغر، ومن ثَم يمكن إجراء التلبيد بشكل أسرع.

6.6. الموردون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (6-7) الموردين والعلامات التجاريّة. ويمكن العثور في شبكة الإنترنت على أسماء مصنّعين آخرين وصفحات معطيات عن البولي (إيثر إيثر كيتون) [67]. ويبيّن الجدول (6-8) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

7.6. الأمان

الأخطار على الصحّة الناجمة عن PEEK هي أخطار ضئيلة. أمّا بشأن صفوف البوليمير الأخرى فيُعتبر الدخان الناتج من تسخينها الزائد مؤذياً.

الجدول (6-7): أمثلة على بوليميرات پولي(آريلين إيثر كيتون) المتوفرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتج
PEEK-OPTIMA® Granular	Invibio Inc.
Victrex®PEEK	Victrex
Ketron®PEEK	Quadrant Engineering Plastic Products
Ensinger PEEK	Ensinger Inc.
Vestakeep®	Degussa AG
Edgetek™-PK	PolyOne Corp.
Avaspire™	Solvay Advanced Polymers
Ketaspire™	Solvay Advanced Polymers
Gatone™	Gharda Chemicals Ltd.
[a] RTP Compounds 22XX	RTP Compounds
Larpeek	LATI S.p.A.

[a] هنا X = 0…9

الجدول (6–8): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
DC®-704 زيت سيليكون [49]	Dow
DC®-710 زيت سيليكون [49]	Dow
Flemion® بوليمير فلوري، غشاء تبادل شوارد [2]	Asahi Glass Company
Fluorinert® زيت مفلور [53, 34]	Minnesota Mining and Manufacturing Co. (3M)
Freon® 113 1،1،2-ثلاثي كلورو -1،2،2-ثلاثي فلوروإيثان [53, 49]	DuPont
Gatone™ PEEK [27]	Gharda Chemicals Ltd.

الجدول (6–8): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري / الوصف	المورّد
Gore-Select® غشاء PTFE موسّع بمسامات ميكرويّة (ePTFE)، غشاء موصل للشوارد [2]	W. L. Gore
Grafoil® غرافيت مرن [33]	Advanced Energy Technology Inc.
HB® -40 تِرْفينيل مهدرج [49]	Monsanto Co.
Kevlar® أراميد [2]	DuPont
Krytox® زيت مفلور [34]	DuPont
Kynar® پولي(فلوريد ڤينيليدين) [33]	Arkema, Inc.
Lenzing® P84 بوليمير مشترك بنزوفينون رباعي كربوكسيليك ثنائي أنهيدريد -TDI-4،2-MDI ، بولي(إيميد) [53]	Lenzing AG
Mark 2112 تريس (2،4- ثنائي-ترت- بوتيل فينيل) فوسفيت [1]	Argus Chemical Corp.
Matrimid® پولي(إيميد) [53]	Ciba Geigy
Mobiltherm® (Series) زيت نقل الحرارة [49]	Mobil Oil Corp.
Nafion® 1100 EW PTEE مسلفن، غشاء نافيون بوزن مكافئ 1100 [2]	DuPont
Nafion® PTEE مسلفن، لتطبيقات الأغشية [61, 2]	DuPont
Radel® R پولي (بيفينيل سلفون) [2]	Solvay
Sandostab® -P-EPQ تِتراكيس (2،4- ثنائي-ترت- بوتيل فينيل)-4،4- بيفينيلين ثنائي فوسفونيت [1]	Sandoz AG
Santowax® R مركّبات تِرْفينيل مختلطة [49]	Monsanto Co.

الجدول (6–8): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري / الوصف	المورّد
Siltem® STM 1500	General Electric
بولي (إيثر إيميد) [49]	
Stilan®	Raychem Corp.
بولي (إيثر كيتون) [13,1]	
Sulfan® B	General Chemical Co.Corp.
ثلاثي أوكسيد الكبريت [2]	
Teflon® AF 1600	DuPont
بوليميرات مشتركة غير متبلورة من برفلورو -2،2- ثنائي ميثيل -1،3-ديوكسول مع رباعي فلورو إيثيلين [34]	
Teflon® AF 2400	DuPont
بوليميرات مشتركة غير متبلورة من برفلورو -2،2- ثنائي ميثيل -1،3-ثنائي أوكسول مع رباعي فلورو إيثيلين [34]	
Therminol® 66	Monsanto Co.
[49]	
Therminol® 75	Monsanto Co.
ترفينيلات وكاترفينيلات مختلطة [49]	
Torlon® (Series)	Solvay (Amoco).
بولي (أميد إيميد) [33]	
Ucarsol®	Union Carbide (Dow)
مزيج أمين [53]	
Udel® Polysulfone	Solvay
بولي (بيسفينيل A سلفون) [2]	
Ultem® (Series)	General Electric
بولي (إيميد)، متلدن حرارياً [53]	
Ultem® 6050	General Electric
بولي (إيثر إيميد سلفون) [53]	
Ultrapek® KR 4176	BASF AG
بوليمير مشترك 4،4′-ثنائي فينوكسي بنزوفينون - كلوريد ترِفتالويل [10]	
Vespel®	DuPont
بولي (إيميد)، متصلّد حرارياً [33]	

الجدول (6–8): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
Victrex® 381G بولي (إيثر إيثر كيتون)، طلاء كبلات [42]	Victrex PLC
Victrex® PEEK 450 بولي(أوكسي -1،4-فينيلين أوكسي -1،4-فينيلين كربونيل -1،4-فينيلين)، بولي(إيثر إيثر كيتون) [42]	Victrex PLC
Victrex® PEK بولي (أوكسي -1،4-فينيلين كربونيل -1،4-فينيلين) [10]	Victrex Manufacturing Ltd.

المراجع

1. J. E. Harris. Stabilized poly(aryl ether ketone) compositions. US Patent 5 063 265, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 5 November 1991.

2. R. M. Formato, R. F. Kovar, P. Osenar, N. Landrau, and L. S. Rubin. Composite solid polymer electrolyte membranes. US Patent 7 052 793, assigned to Foster-Miller, Inc. (Waltham, MA), 30 May 2006.

3. R. J. Kumpf, D. A. Wicks, D. K. Nerger, H. Pielartzik, and R. Wehrmann. Poly(arylether)/liquid crystalline polyester block copolymers and a process for their production. US Patent 5 618 889, assigned to Bayer Corporation (Pittsburgh, PA), 8 April 1997.

4. J. B. Rose and P. A. Staniland. Thermoplastic aromatic polyetherketones. US Patent 4 320 224, assigned to Imperial Chemical Industries Limited (London, GB2), 16 March 1982.

5. Y. Niu, S. Zhang, X. Zhu, L. Liu, G. Wang, and Z. Jiang. “New poly(aryl ether ketone) copolymers containing 1,5-napthalene rings.” *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*: vol. 42, no. 5, 2005, pp. 641–648.

6. A. Ben-Haida, H. M. Colquhoun, P. Hodge, and D. J. Williams. “Synthesis of a catechol-based poly(ether ether ketone) ("o-PEEK") by classical step-growth polymerization and by entropically driven ring-opening polymerization of macrocyclic oligomers.” *Macromolecules*: vol. 39, no. 19, September 2006, pp. 6467–6472.

7. Y. M. Niu, X. L. Zhu, L. Z. Liu, Y. Zhao, G. B. Wang, and Z. H. Jiang. “Synthesis and properties of poly(aryl ether ketone) copolymers with trifluoromethyl-substituted benzene in the side chain.” *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*: vol. 43, no. 9, September 2006, pp. 1459–1467.

8. V. Jansons, H. C. Gors, S. Moore, R. H. Reamey, and P. Becker. Preparation of poly(arylene ether ketones). EP Patent 0 174 207, assigned to Raychem Corp. (US), 12 March 1986.

9. K. J. Dahl, V. Jansons, and S. Moore. Aryl ether ketone copolymers. US Patent 4 808 693, assigned to Raychem Corporation (Menlo Park, CA), 28 February 1989.

10. L. C. Costa. Asymmetric semipermeable poly(aryletherketone) membranes and method of producing same. US Patent 5 089 192, assigned to Ionics, Incorporated (Watertown, MA), 18 February 1992.

11. J. E. McGrath, K. R. Lyon, R. M. Davis, A. Texier, and A. Gungor. Fine powders of ketone-containing aromatic polymers and process of manufacture. US Patent 5 357 040, assigned to The Center for Innovative Technology (Herndon, VA) Virginia Polytechnic Institute & State University (Blacksburg, VA) Virginia Tech Intellectual Properties, Inc. (Blacksburg, VA), 18 October 1994.

12. K. H. Gharda, P. D. Trivedi, V. S. Iyer, U. M. Vakil, and S. C. Limaye. Melt processible polyether ether ketone polymer. US Patent 6 881 816, assigned to Gharda Chemicals Ltd. (Mumbai, IN), April 19, 2005.

13. J. E. Harris, L. M. Robeson, M. D. Cliffton, B. H. Eckstein, and M. Matzner. Miscible blends of a poly(aryl ether ketone) and an imide containing polymer. US Patent 5 171 796, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 15 December 1992.

14. M. J. Jenkins. "Crystallisation in miscible blends of PEEK and PEI." *Polymer*: vol. 42, no. 5, March 2001, pp. 1981–1986.

15. P. Zschocke and D. Quellmalz. Integral asymmetric, solvent-resistant ultra-filtration membrane made of partially sulphonated, aromatic polyether ether ketone. DE Patent 3 321 860, assigned to Berghof Forschungsinst (DE), 20 December 1984.

16. C. Henneuse, B. Goret, and J. Marchand-Brynaert. "Surface carboxylation of PEEK film by selective wet-chemistry." *Polymer*: vol. 39, no. 4, February 1998, pp. 835–844.

17. C. Henneuse-Boxus, T. Boxus, E. Duliere, C. Pringalle, L. Tesolin, Y. Adriaensen, and J. Marchand-Brynaert. "Surface amination of PEEK film by selective wet-chemistry." *Polymer*: vol. 39, no. 22, October 1998, pp. 5359–5369.

18. C. Henneuse-Boxus, E. Duliere, and J. Marchand-Brynaert. "Surface functionalization of PEEK films using photochemical routes." *European Polymer Journal*: vol. 37, no. 1, January 2001, pp. 9–18.

19. S.-W. Ha, R. Hauert, K.-H. Ernst, and E. Wintermantel. "Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications." *Surface and Coatings Technology*: vol**.** 96, nos. 2-3, November 1997, pp. 293–299.

20. H. Nakamura, T. Nakamura, T. Noguchi, and K. Imagawa. "Photodegradation of PEEK sheets under tensile stress." *Polymer Degradation and Stability*: vol. 91, no. 4, April 2006, pp. 740– 746.

21. H.-B. Qiao, Q. Guo, A.-G. Tian, G.-L. Pan, and L.-B. Xu. “A study on friction and wear characteristics of nanometer Al2O3/PEEK composites under the dry sliding condition.” *Tribology International*: vol. 40, no. 1, January 2007, pp. 105–110.

22. K-Mac Plastics. Data sheets. K-Mac Plastics 3821 Clay Ave. SW, Wyoming, MI 49548 [electronic] <http://k-mac-plastics.net>, 2006.

23. D. L. Burris and W. G. Sawyer. “A low friction and ultra low wear rate PEEK/PTFE composite.” *Wear*: vol. 261, nos. 3-4, August 2006, pp. 410–418.

24. D. L. Burris and W. G. Sawyer. “Tribological behavior of PEEK components with compositionally graded PEEK/PTFE surfaces.” *Wear*: vol. 262, nos. 1-2, January 2007, pp. 220–224.

25. E. Reske and A. Schneller. A mixture containing stabilised aromatic poly-ether ketones, and its use in the preparation of moulded products. EP Patent 0 308 803, assigned to Hoechst AG (DE), 29 March 1989.

26. J. Koch, G. Schuermann, and G. Heinz. Stabilized polyaryl ether ketone molding compositions containing a phosphorus compound. US Patent 5 145 894, 8 September 1992.

27. R. K. Goyal, A. N. Tiwari, U. P. Mulik, and Y. S. Negi. “Effect of aluminum nitride on thermomechanical properties of high performance PEEK.” *Composites Part A*: vol. 38, no. 2, February 2007, pp. 516–524.

28. R. K. Goyal, A. N. Tiwari, U. P. Mulik, and Y. S. Negi. “Novel high performance Al2O3/poly(ether ether ketone) nanocomposites for electronics applications.” *Composites Science and Technology*: vol. 67, no. 9, July 2007, pp. 1802–1812.

29. M. C. Kuo, C. M. Tsai, J. C. Huang, and M. Chen. “PEEK composites reinforced by nano-sized SiO2 and Al2O3 particulates.” *Materials Chemistry and Physics*: vol. 90, no. 1. March 2005, pp. 185–195.

30. Y. H. Lai, M. C. Kuo, J. C. Huang, and M. Chen. “On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica.” *Materials Science and Engineering A*: vol. 458, nos. 1-2, June 2007, pp. 158–169.

31. H.-D. Sturm, F. Sehr, and A. Dwars. Slide bearing for a centrifugal pump. US Patent 6 981 799, assigned to KSB Aktiengesellschaft (Frankenthal, DE), 3 January 2006.

32. W. Bickle and F. Haupert. Plain bearing composite material. US Patent 7 056 590, assigned to KS Gleitlager GmbH (St. Leon-Rot, DE), 6 June 2006.

33. B. A. Hotton, C. R. Brown, G. A. Carlson, J. K. Iveljic, J. S. Timko, and K. J. Mracek. Ball valve seat seal. US Patent 6 695 285, assigned to Swagelok Company (Solon, OH), 24 February 2004.

34. T. A. Dourdeville, A. C. Gilby, and D. DellaRovere. Flow cell, analyte measurement apparatus and methods related thereto. US Patent 6 526 188, assigned to Waters Investments Limited, 25 February 2003.

35. A. Murari, C. Vinante, and M. Monari. “Comparison of PEEK and VESPEL(R)SP1 characteristics as vacuum seals for fusion applications.” *Vacuum*: vol. 65, no. 2, April 2002, pp. 137–145.

36. A. Murari and A. Barzon. “Comparison of new PEEK(R) seals with traditional helicoflex for ultra high vacuum applications.” *Vacuum*: vol. 72, no. 3, November 2003, pp. 327– 334.

37. J.-P. Buffard, M. Fontaine, and C. Gardaz. Antiadhesive coating with improved scratch resistance. US Patent 6 596 380, assigned to Seb SA (FR), 22 July 2003.

38. S. C. Kennedy, T. H. F. Tan, M. L. Taylor, and B. H. Tan. Submergible pumping system with thermal sprayed polymeric wear surfaces. US Patent 6 565 257, 20 May 2003.

39. C. G. Hutter, III. Cable tie. US Patent 6 928 701, assigned to Physical Systems, Inc. (Carson City, NV), 16 August 2005.

40. M. W. Orlet, M. M. Darpi, and J. P. Varkey. Dual stress member conductive cable. US Patent 6 960 724, assigned to Schlumberger Technology Corporation (Sugarland, TX), 1 November 2005.

41. S. Watanabe, T. Harada, Y. Kanno, S. Takasugi, T. Sakai, H. Onodera, and T. Tamachi. Non-aqueous electrolyte rechargeable batteries. US Patent 6 713 215, assigned to Sii Micro Parts Ltd. (Miyagi, JP), 30 March 2004.

42. T. M. Williams and K. C. Gardeski. Deflectable tip catheter for CS pacing. US Patent 6 408 214, assigned to Medtronic, Inc. (Minneapolis, MN), June 18, 2002.

43. D. A. White and A. E. Williams. System and method for intraluminal imaging. US Patent 7 044 915, assigned to Boston Scientific SciMed, Inc. (Maple Grove, MN), 16 May 2006.

44. M. E. Graham. Sinus tarsi implant. US Patent 7 033 398, 25 April 2006.

45. K. Fujihara, Z.-M. Huang, S. Ramakrishna, K. Satknanantham, and H. Hamada. “Performance study of braided carbon/PEEK composite compression bone plates.” *Biomaterials*: vol. 24, no. 15, July 2003, pp. 2661–2667, July 2003.

46. L. Mastronardi, A. Ducati, and L. Ferrante. “Anterior cervical fusion with polyetheretherketone (PEEK) cages in the treatment of degenerative disc disease. Preliminary observations in 36 consecutive cases with a minimum 12month follow-up.” *Acta Neurochirurgica*: vol. 148, no. 3, March 2006, pp. 307–312.

47. T. Shimoda and H. Hachiya. Porous membrane. US Patent 6 017 455, assigned to Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha (Osaka, JP), 25 January 2000.

48. T. Shimoda and H. Hachiya. Process for preparing a polyether ether ketone membrane. US Patent 5 997 741, assigned to Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha (Osaka, JP), 7 December 1999.

49. H. N. Beck, R. A. Lundgard, and R. D. Mahoney. Process for making micro-porous membranes from poly(etheretherketone)-type polymers. US Patent 5 064 580, assigned to The Dow Chemical Company (Midland, MI), 12 November 1991.

50. R. E. Kesting. *Synthetic Polymer Membranes. A Structural Perspective*. 2nd ed. New York: Wiley, 1985.

51. S.-P. S. Yen, S. R. Narayanan, G. Halpert, E. Graham, and A. Yavrouian. Polymer material for electrolytic membranes in fuel cells. US Patent 5 795 496, assigned to California Institute of Technology (Pasadena, CA), 18 August 1998.

52. M. F. Sonnenschein. "Hollow fiber microfiltration membranes from poly(ether ether ketone) (PEEK)." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 72, no. 2, 1999, pp. 175–181.

53. Y. Yuan. Porous poly(aryl ether ketone) membranes, processes for their preparation and use thereof. US Patent 6 887 408, assigned to PoroGen LLC (Wilmington, MA), 3 May 2005.

54. C. Zhao, X. Li, Z. Wang, Z. Dou, S. Zhong, and H. Na. "Synthesis of the block sulfonated poly(ether ether ketone)s (S-PEEKs) materials for proton exchange membrane." *Journal of Membrane Science*: vol. 280, nos. 1-2, September 2006, pp. 643–650.

55. J. C. Jansen, M. G. Buonomenna, A. Figoli, and E. Drioli. "Ultra-thin asymmetric gas separation membranes of modified PEEK prepared by the dry-wet phase inversion technique." *Desalination*: vol. 193, nos. 1-3, May 2006, pp. 58–65.

56. M. Macchione, J. C. Jansen, and E. Drioli. "The dry phase inversion technique as a tool to produce highly efficient asymmetric gas separation membranes of modified PEEK. Influence of temperature and air circulation." *Desalination*: vol. 192, nos. 1-3, May 2006, pp. 132–141.

57. S. Cardea, A. Gugliuzza, E. Schiavo Rappo, M. Aceto, E. Drioli, and E. Reverchon. "Generation of PEEK-WC membranes by supercritical fluids." *Desalination*: vol. 200, nos. 1-3, November 2006, pp. 58–60.

58. E. Drioli, A. Regina, M. Casciola, A. Oliveti, F. Trotta, and T. Massari. "Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications." *Journal of Membrane Science*: vol. 228, no. 2, January 2004, pp. 139–148.

59. A. Regina, E. Fontananova, E. Drioli, M. Casciola, M. Sganappa, and F. Trotta. "Preparation and characterization of sulfonated PEEK-WC membranes for fuel cell applications: A comparison between polymeric and composite membranes." *Journal of Power Sources*: vol. 160, no. 1, 2006, pp. 139–147.

60. L. Paturzo, A. Basile, A. Iulianelli, J. C. Jansen, I. Gatto, and E. Passalacqua. "High temperature proton exchange membrane fuel cell using a sulfonated membrane obtained via H2SO4 treatment of PEEK-WC." *Catalysis Today*: vol. 104, nos. 2-4, June 2005, pp. 213–218.

61. A. Basile, L. Paturzo, A. Iulianelli, I. Gatto, and E. Passalacqua. “Sulfonated PEEK-WC membranes for proton-exchange membrane fuel cell: Effect of the increasing level of sulfonation on electrochemical performances.” *Journal of Membrane Science*: vol. 281, nos. 1-2, September 2006, pp. 377–385.

62. E. Fontananova, A. Regina, E. Drioli, and F. Trotta. “Improving of the performances of sulfonated PEEK-WC membranes by introducing heteropolyacids in the polymeric matrix.” *Desalination*: vol. 200, nos. 1-3, November 2006, pp. 658–659.

63. J. Shan, G. Vaivars, H. Z. Luo, R. Mohamed, and V. Linkov. “Sulfonated polyether ether ketone (PEEK-WC)/phosphotungstic acid composite: Preparation and characterization of the fuel cell membranes.” *Pure and Applied Chemistry*: vol. 78, no. 9, September 2006, pp. 1781–1791.

64. L. De Bartolo, S. Morelli, M. C. Gallo, C. Campana, G. Statti, M. Rende, S. Salerno, and E. Drioli. “Effect of isoliquiritigenin on viability and differentiated functions of human hepatocytes maintained on PEEK-WC-polyurethane membranes.” *Biomaterials*: vol. 26, no. 33, November 2005, pp. 6625–6634.

65. G. Zhang, H. Liao, H. Yu, S. Costil, S. G. Mhaisalkar, J.-M. Bordes, and C. Coddet. “Deposition of PEEK coatings using a combined flame spraying-laser remelting process.” *Surface and Coatings Technology*: vol. 201, nos. 1-2, September 2006, pp. 243–249.

66. G. Zhang, S. Leparoux, H. Liao, and C. Coddet. “Microwave sintering of poly-ether-ether-ketone (PEEK) based coatings deposited on metallic substrate.” *Scripta Materialia*: vol. 55, no. 7, October 2006, pp. 621–624.

67. IDES Integrated Design Engineering Systems. The Plastics Web®. IDES Inc. 209 Grand Avenue Laramie, WY 82070 USA [electronic] <http://www.ides.com/prospector/>, 2006.

7

بوليميرات (آريلين إيثر سلفون)

لقد عُرفت بوليميرات پولي (آريلين إيثر سُلفون) أو اختصاراً (PAES) منذ السبعينات من القرن الماضي. إنها بوليميرات خطيّة قاسية، تمتلك عدداً من الميّزات الجذّابة، مثل مقاومة ممتازة لدرجات الحرارة العالية، وخواص كهربائيّة جيّدة، واستقراراً جيّداً إزاء التحلّل بالماء (الحلمهة). ولقد استُعرض الموضوع سابقاً في الأدبيّات [2,1].

في هذا النص نحن نفضّل تعبير "آريلين إيثر" على "أريل إيثر"، بمعنى أن زمرة الأريل متوضّعة في السلسلة الرئيسية للبوليمير؛ تذكّر معنى تعبير "ميثيلين" على سبيل المثال. هناك تنويعات من هذا النمط من البوليميرات مثل بوليميرات پولي (إيثر كيتون سلفون) أوبوليميرات پولي (إيثر كيتون سلفون). أساساً، يمكن فهم بوليمير من النمط پولي (إيثر كيتون سلفون) وكأنّه بوليمير مشترك يحمل معاً كسارة من پولي (إيثر كيتون) وكسارة پولي (إيثر كيتون)(*) في سلسلته الرئيسية. تمكن دراسة هذا النوع من البوليميرات إمّا في بحث پولي (إيثر كيتون) أو في هذا البحث، وما هي إلا مسألة ذوق أن نختار شمله في هذا البحث. يضمّ الجدول (7-1) تنويعات أخرى أيضاً.

التسميات ليست وحيدة، في بعض الحالات يُطلق على بوليميرات PAES اسم راتنجات پولي (سلفون). وعند جَمْع الأدبيات حول هذا البحث وجدنا ما يزيد على مئة اختصار يشير كلٌّ منها إلى بوليمير يحوي زمر السلفون. ولقد جمّعنا بعضها في الجدول (7-1).

في الكيمياء العضوية، ثيوإيثر هو مرادفٌ للسلفيد (سلفيد). الثيوإيثر أو السلفيد هو مركّب يحوي الرابطة R–S–R، وهذا على نقيض التسميات في كيمياء البوليميرات [3]. البوليسلفيد هو بوليمير يحتوي على الزمرة –S–S– في سلسلته الرئيسيّة. أمّا الپولي (سلفيد) مع "سلفيد" بين قوسين مثل الپولي(سلفيد الفينيلين) الذي يُسمى أيضاً پولي(ثيو-1،4-فينيلين) فهو يحتوي على زمرة كبريت واحدة.

(*) پولي (سلفون) عوضاً عن پولي (إيثر كيتون) (المترجم).

الجدول (7-1): السلفون العطري والبوليميرات المتعلّقة به

البوليمير	الاختصار
بولي (سلفون)	PSF
بولي (إيثر سلفون)	PES
بولي (فينيلين إيثر سلفون)	PES
بولي (آريلين سلفيد سلفون)	PASS
بولي (آريلين ثيوإيثر كيتون كيتون سلفون)	PATKKS
بولي (آريلين إيثر بيفينيل إيثر سلفون)	PEBES
بولي (إيثر إيثر كيتون سلفون)	PEEKS
بولي (آريلين إيثر إيثر سلفون)	PEES
بولي (آريلين إيثر سلفون إيثر كيتون كيتون)	PESEKK
بولي (هيدروكسي إيثر سلفون)	PHES
بولي (فتالازينون إيثر سلفون)	PPES
بولي (فتالازينون إيثر سلفون كيتون)	PPESK
بولي (فينيلين سلفيد)	PPS
بولي (فينيلين سلفيد إيثر)	PPSE
بولي (بيفينيل إيثر سلفون)	PPSF[4]
بولي (فينيلين سلفيد سلفون)	PPSS
بولي (فينيلين سلفون إيثر كيتون)	PSEK
بولي (فينيلين ثيوإيثر إيثر كيتون)	PTEK
بولي (آريلين ثيوإيثر كيتون)	PTK
بولي (آريلين إيثر كيتون كيتون سلفون) المسلفن	SPAEKKS
بولي (آريلين إيثر سلفون) المسلفن	SPAES
بولي (آريلين ثيوإيثر كيتون كيتون سلفون) المسلفن	SPATKKS
بولي (إيثر إيثر كيتون سلفون) المسلفن	SPEEKS
بولي (إيثر إيثر سلفون) المسلفن	SPEES
بولي (إيثر سلفون) المسلفن	SPES
بولي (سلفيد سلفون) المسلفن	SPSS

تُستعمل بوليميرات البولي(سلفيد) موادّ لاصقة، وطلاءات، ومُحْكِمات إغلاق، لأنّه من السهل تشبيكها، حتى في درجة حرارة الغرفة. يبيّن الشكل (7-1) الزمر الوظيفيّة وكتل البناء لبولي(إيثر سلفون) (PES) ولمركّبات متعلّقة به.

سلفون كيتون سلفوكسيد

إيثر ثيوإيثر سلفيد

پولي(بيفينيل إيثر سلفون)

پولي(بيسفينول A إيثر سلفون)

الشكل (7-1): الزمر الوظيفيّة وكتل بناء أنماط من پولي(إيثر سلفون)

1.7. المونوميرات

يبيّن الجدول (7-2) المونوميرات في حالة بوليميرات PES، أكثرها شيوعاً هي ′4،4-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون بصفته سلفوناً متّحداً مع ′4،4-بيفينول (BP) أو بيس فينول A بصفته مكوّن هيدروكسي.

الجدول (7-2): المونوميرات في حالة PES

تركيبة المونومير	المراجع
′4،4-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون مع بيفينول	7,6
′4،4-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون مع ملح بيس فينول A ثنائي الصوديوم	8
′4،4-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون مع ′4،4-ثنائي هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون	6
4-فلورو بنزين سلفينات المحفّز بـــ ′4،4-ثنائي فلورو ثنائي فينيل سلفون	9
4-فلورو -′4- هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون مع البادئ (فلورو فينيل)-(ثلاثي فلورو فينيل)سلفون	10
′4،4-ثنائي فلورو ثنائي فينيل سلفون مع 4-ترت-بوتيل كاتيكول المُسَيلَل	11
حمض 5-[(4-فلوروفينيل)سلفونيل]-2-فلورو بنزويك و بيس -(4- هيدروكسي فينيل)-سلفون	12

1.1.7. 4،4′-بيفينول

يمكن تحضير BP كما يلي :

1. اندماج قلوي لحمض ثنائي فينيل ثنائي السلفوني،
2. أو حلمهة ثنائي برومو ثنائي فينيل،
3. أو الديمرة المؤكسدة لـــ 2،6-ثنائي-ترت-بوتيل فينول إلى 3،3′،5،5′-رباعي-ترت-بوتيل بيفينول (TBBPL) يلي ذلك إزالة للبوتيل.

هناك حاجة لشروط تفاعل قاسية في الطريقتين الأولى والثانية. تنشأ المشاكل من الحاجة إلى فصل الكميّات الضخمة من الأملاح اللاعضويّة المستعملة. لذلك فإنّ الديمرة المؤكسدة لـــ 2،6-ثنائي-ترت-بوتيل فينول هي الطريقة المفضّلة للاستعمال في تحضير BP على المستوى الصناعي.

إنّ معدّلات إزالة البوتيل لزمر البوتيل الأربعة في TBBPL ليست متساوية، والمعدّل ينخفض مع انخفاض عدد زمر البوتيل. لذلك فإنّ عمليّة إزالة البوتيل من TBBPL باستعمال سلسلة من المُفاعلات المتعاقبة يمكن أن تنتج BP بمردود ونقاوة عاليين وباستمرار على المستوى الصناعي. يُستعمل مُحفّزٌ حمضي في عمليّة إزالة البوتيل من TBBPL مثل حمض p-تولوين سلفونيك بدرجة حرارة تفاعل تصل إلى $250^{o}C$ [13].

2.1.7. بيسْفينول A

يُنتَج بيسفينول A بتفاعل تكاثف لفائض من الفينول مع الأسيتون بوجود محفّز حمضي. تشتمل مركّبات الكبريت التي يمكن أن تُستعمل بصفتها محفّزات مشتركة على مركّبات ميركابتان ألكيلية مثل ميثيل ميركابتان وإيثيل ميركابتان وحمض الثيوغليكول. ولقد جرى الكشف حديثاً عن مُحفّز مكوّن من راتنج ذي تبادل شاردي من النوع الحمضي، وقد عُدِّل جزئيّاً بمركّب أميني محتوٍ على الكبريت[14]. يُستعمل بيس فينول A في تنوّع واسع من الراتنجات، ومعظمها في إنتاج راتنجات الإبوكسي.

3.1.7. بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-سلفون

يسمّى بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-سلفون أيضاً باسم 4،4′-ثنائي هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون، أو 4،4′-بيسفينول S. يتمتّع هذا المركّب بأهميّة تجاريّة كبيرة في تحضير PES. يمكن تحضيره من تفاعل الفينول مع حمض الكبريت بدون استعمال مذيب. تُعطي هذه الإجرائيّة منتجاً خاماً فيه 60−70 في المئة بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-سلفون.

إضافة إلى ذلك، يحتوي المنتج الخام على 20−30 في المئة من إيزومير (متماكب) 2،4-ثنائي هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون وحوالى 10 في المئة من 6-هيدروكسي [1،3-بيس-(4- هيدروكسي فينيل سلفونيل]بنزين.

يجب أن يُبذل مجهود كبير لعزل بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-سلفون المرغوب بنقاوة عالية من المزيج. يمكن تحسين مردود التفاعل وانتقائيّته باستعمال مذيب. يمكن تبسيط عمليّة التنقية عندما يجرى توضيع بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-سلفون المتكوّن توضيعاً انتقائيّاً على سطح تنوية، أي سطحٍ فائق البرودة، وذلك أثناء التفاعل أوبعده، فيُحذَف بذلك من وسط التفاعل [15].

المذيبات المُناسبة هي إمّا الفائض من الفينول أو مذيب عطري خامل. تُفضّل المذيبات التي يكون فيها الإيزومير 2،4-ثنائي هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون أكثر انحلالاً من بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-سلفون، مثل كلوروبنزين، وثنائي كلوروبنزين وثلاثي كلوروبنزين.

في سيرورة نصف مستمرّة، يجري في المرحلة الأولى تفاعل الفينول بشكل واسع مع حمض الكبريت ليُعطي حمض الفينول سلفونيك، ثُمّ يُزال أي ماء ناتج من التفاعل بالتقطير. بعدئذ يُفاعل حمض الفينول سلفونيك مع الفينول ليُعطي بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-سلفون و يُزال الماء الناتج من التفاعل مُجدّداً بالتقطير [16].

4.1.7. بيس-(4-كلورو فينيل)-سلفون

يمثّل بيس-(4-كلوروفينيل)-سلفون مركّباً وسطياً يُستعمل أساساً في تحضير بوليميرات پولي (سلفون) العطريّة، ولاصطناع بيس-(أمينو فينيل)-سلفون. نحتاج إلى هذا المركّب في معالجة الجذام، وفي إنضاج راتنجات الإيبوكسي [17].

أكثر الطرائق المعروفة لتحضير بيس-(4-كلورو فينيل)-سلفون هو تفاعل فريدل–كرافتس لمركّب 4-كلوروبنزين سلفونيل كلوريد مع كلوروبنزين، المُحفِّز المستعمل هو مثلاً كلوريد الحديد(III). يُجرى التفاعل في مذيب كلوروبنزين عند درجة حرارة $140^{o}C$.

لكن يعمل كلوريد الحديد(III) أيضاً بصفته عامل كَلْوَرة للكلوروبنزين في درجة الحرارة هذه. لذلك، تتكوّن كميّات كبيرة من ثنائي كلوروبنزين بصفتها نواتج ثانويّة. يمكن لثنائي كلوروبنزين أن يتفاعل مع كلوروبنزين سلفونيل كلوريد ليعطي مركّبات سلفونية غير مرغوبة.

عند إجراء التفاعل بمرحلة واحدة بدءاً من كلوروبنزين دون عزل كلوروبنزين سلفونيل كلوريد، ينبغي الحذر للتوثُّق أنّ حمض السلفونيك، وكلوريد الثيونيل، وكلوريدات الكبريت بصفتها شوائب في كلوريد الثيونيل لم تعد موجودة في المزيج المتفاعل، وذلك لأنّ حمض السلفونيك الحرّ يلغي نشاط المُحفّز، ويؤدي كلوريد الثيونيل ومثله كلوريدات الكبريت إلى نواتج جانبيّة غير مرغوبة. وعلاوة على ذلك هناك صعوبة أخرى تتمثّل في الحاجة لمركّب N،N-ثنائي ميثيل فورمْ أميد لتحقيق تحويل كامل لحمض كلوروبنزين سلفونيك مع كلوريد الثيونيل إلى كلوريد السلفونيل الموافق. فيتكون المركّب المُسرطن N،N-ثنائي ميثيل كارباميل كلوريد بصفته ناتجاً ثانوياً [17].

يمثّل تفاعل كلوروبنزين مع حمض كلوروبنزين سلفونيك طريقة أخرى لاصطناع بيس-(4-كلوروفينيل)-سلفون. حيث نحصل على بيس-(4-كلوروفينيل)-سلفون بمردود جيد للتفاعل الذي يجري عند درجات حرارة 220-260 درجة مئوية وتحت ضغط قدره 1.7 bar [18].

إضافة إلى ما سبق، يمكن أيضاً تحضير بيس-(4-كلوروفينيل)-سلفون بتسخين مزيج من الكلوروبنزين وحمض الكبريت حتّى 200-250 درجة مئوية [17]. ويُزال الماء المتكوّن أثناء التفاعل باستعمال التقطير الآزيوتروبي. تجري السيرورة تحت ضغط $4-5\,bar$. إنّ إضافة كميّات مُحفّزة من حمض البوريك أو حمض ثلاثي فلورو ميثان سلفونيك تؤدي إلى خفض زمن التفاعل خفضاً كبيراً.

2.7. البلمرة والتصنيع

لقد استعرض كيرشلدورف (Kircheldorf) تقنيات الاصطناع والتعديل المتعلّقة ببوليميرات PES [19]. يمكن الحصول على بوليميرات بولي(إيثرسلفون) إمّا بطريقة البلمرة بالتكاثف بالنمو المرحلي التقليديّة، أوبطريقة البلمرة بالتكاثف بنمو السلسلة، وهي حقيقةً، بلمرة حيّة بالتكاثف [20].

1.2.7. البلمرة بالتكاثف بالنمو المرحلي

هناك مجال واسع من بوليميرات PES التي يمكن تكوينها بتفاعل تكاثف عطري نيوكليوفيلي لمركّب عطري ثنائي الهيدروكسي وبيس-(هالوفينيل)-سلفون [21].

يمكن إجراء التكاثف بطرائق متنوّعة. الطريقة الأكثر مُلاءمة هي تحضير مركّب الملح العطري ثنائي الهيدروكسي في المكان، باستعمال مذيب ذي نقطة غليان مرتفعة يُكوّن مركّباً أزيوتروبيّاً مع الماء، ويتيح من ثَمّ التفاعل مع بيس-(هالوفينيل)-سلفون. بهذه الطريقة يمكن تفادي المشاكل المتعلّقة بالماء المتبقّي.

يمكن توقّع حدود للوزن الجزيئي للبوليمير عندما يكون المركّب العطري ثنائي الهيدروكسي، أو مشتقّه ذو المعدن القلوي محتوياً على زمر عالية السحب للإلكترونات. يمكن أن يؤدي ذلك إلى تكوين بوليميرات منخفضة الوزن الجزيئي أو سرعات تفاعل منخفضة. لذلك ينبغي أن يكون المركّب العطري ثنائي الهيدروكسي فينولاً ضعيف الحمضيّة مثل 2،2-بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-بروبان، أو 1،1-بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-2-فينيل إيثان، أو بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-ميثان.

في حالة بيس-(هالوفينيل)-سلفون، تُنشِّط زمرة السلفون الهالوجينات إزاء تفاعل التكاثف. لهذا السبب يُفضّل ألاّ تحتوي الحلقات العطريّة زُمراً تقدّم الإلكترونات على الحلقة نفسها حيث يرتبط الهالوجين. نجد في الأدبيّات أمثلة متنوّعة على كيفيّة تحضير بوليميرات PES [21].

تمتلك بوليميرات بولي(بيفينيل إيثر سلفون) ذات التشتّتيّة البوليميريّة المحسّنة، والمستوى الأقل من المركّبات الأوليغوميريّة ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة غير المرغوبة،

وخواص تدفّق الصهارة المُحسّنة، زمر 4،4′-بيفينيلين، و p-فينيلين، و 4،4′-ثنائي فينيل سلفون و 2،2-ثنائي فينيل بروبان في سلسلتها الرئيسيّة [7].

يمكن تحضير بوليميرات پولي (بيفينيل إيثر سلفون) باستعمال الكربونات أو مركّبات هيدروكسيد معدن قلوي بصفتها مُنشّطات. في طريقة الكربونات، يُحضّر الپولي (سلفون) بتفاعل كميّات متساوية عدد المولات من مركبات عطريّة ثنائيّة الهيدروكسي ومركّبات ثنائي هالو ثنائي آريل سلفون. المركبات العطريّة الثنائيّة الهيدروكسي هي BP أو 4،4′-ثنائي هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون أوهيدروكينون أوبيس فينول A. أمّا مركّبات ثنائي هالو ثنائي آريل سلفون فهي 4،4′-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون أو 4،4′-ثنائي فلورو ثنائي فينيل سلفون. يُضاف من 0.5 إلى 1.0 مول من كربونات معدن قلوي لكل مول من زمرة الهيدروكسيل. يجري التكاثف على أنه تكاثف آزيوتروبي عند درجة حرارة $210-300^{o}C$ لمدّة 15 ساعة.

في تنويع على هذه السيرورة، اقتُرِح مُبكّراً ألا يُضاف 4،4′-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون بعدد المولات نفسه، بل بزيادة ضئيلة. وعندما يكتمل التفاعل بشكل أساسي يمكن إضافة 4،4′-ثنائي فلورو ثنائي فينيل سلفون.

يعتمد تأثير 4،4′-ثنائي فلورو ثنائي فينيل سلفون على النسبة المُضافة. فهو يمنع أي بلمرة لاحقة بالتكاثف، عند نسبة موليّة أقل من 0.5 في المئة بالنسبة إلى بيس-(كلورو آريل)-سلفون، وذلك بالتفاعل مع ملح هيدروكسي على سلسلة البوليمير. وعند نسبة موليّة من 0.5 في المئة إلى 5 في المئة يحدث استقرار أو انخفاض في الوزن الجزيئي للبوليمير. وإذا كان الوزن الجزيئي للبوليمير أعلى من المرغوب، فإنّ إضافة نسبة مُناسبة من 4،4′-ثنائي فلورو ثنائي فينيل سلفون يمكن أن تُخفّضه إلى القيمة المرغوبة [22].

مع أن طريقة الكربونات لتحضير البوليميرات بسيطة ومُناسبة، إلاّ أنّه في بعض الحالات نحصل على منتجات ذات وزن جزيئي مرتفع بطريقة هيدروكسيد معدن قلوي. في هذه الطريقة، تجري مُفاعلة ملح معدن قلوي لفينول ثنائي الهيدريك(*) مع مركّب ثنائي هالو بنزين-ويد.

(*) فينول ثنائي الهيدريك هو فينول بوظيفتي هيدروكسيل (المترجم).

يمكن تصنيع بوليميرات پولي (بيفينيل إيثر سلفون) ضعيفة اللون، باستعمال كربونات البوتاسيوم اللامائيّة بقياس وسطي للجسيمات حوالى 100μm[23]. تتمتّع بوليميرات پولي (بيفينيل إيثر سلفون) الضعيفة اللون بمظهر رفيع. إنّها مرغوبة بوجه خاص في التطبيقات حيث لا يكون اللون مقبولاً، مثل العدسات، والمرشّحات، وغيرهما من السلع البصريّة، وللأغطية الشفافة أوالحاويات.

يمكن للراتنجات أن تُصبغ أو تلوّن بيسر لتحقيق اللون المرغوب. يمتلك نوع من بوليمير PAES يحتوي على كسارة البيفينيلين درجة تحوّل زجاجيّ مرتفعة حوالى 260°C وهي أعلى بمقدار 35°C من تلك الموافقة لبوليميرات PES[24].

يمكن أيضاً تحضير بوليميرات مشتركة عشوائيّة من PAES المُسلفن باستعمال بلمرة تكاثف بالاستبدال النيوكليوفيلي العطري المباشر بواسطة كربونات البوتاسيوم لمركّب 3،3′-ثنائي سلفونات-4،4′-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون ثنائي الصوديوم، و 4،4′-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون، وBP[25]. يتقدّم تفاعل التكاثف هذا كميّاً حتى وزن جزيئي مرتفع في N-ميثيل-2-بيروليدون (NMP) عند درجة حرارة 190°C. إضافة إلى ما سبق يمكن استعمال مونومير وحيد الوظيفة هو 4-ترت-بوتيل فينول بصفته مركب تغطية نهاية. تتمتّع زمرة الفينول بتفاعليّة مماثلة للبيس فينول[26]. ويمكن بهذه الطريقة التحكّم بالوزن الجزيئي.

2.2.7. البلمرة بالتكاثف بنمو السلسلة

في البلمرة بالتكاثف بنمو السلسلة، يجري تنشيط زمرة البوليمير النهائيّة. يغيّر هذا التنشيط تفاعليّة البدائل المرتبطة بالحلقة العطريّة، وهذا ما يفسح المجال لتفاعل البلمرة بالتكاثف بنمو السلسلة بالحدوث[20].

يتيح هذا النوع من البلمرة بالتكاثف اصطناع بوليميرات ذات تشتّتيّة بوليميريّة منخفضة. ولكنّ هذا يتطلّب حذفاً فعليّاً لآليّات البلمرة الأخرى مثل البلمرة بالتكاثف بالنمو المرحلي، وكذلك للتفاعلات الجانبيّة.

ربما كان أوّل مؤشّر على البلمرة بنمو السلسلة قد لوحظ عند اصطناع بولي (سلفيد الفينيلين) باستعمال أملاح p-هالوثيوفينول[27]. ولقد لوحظ في حالة بعض المونوميرات أن الزمر النهائيّة في السلسلة البوليميريّة تكون أكثر تفاعليّة من المونوميرات. وفي وقت

لاحق اكتشفت التفاعليّة الزائدة للزمر النهائيّة في البوليمير عند البلمرة بالتكاثف لكلورو فينيل سلفونيل فينوكسيد [28]. يبيّن الشكل (7-2) مخطّط التفاعل. تفوق سرعة تفاعل زمرة البوليمير النهائيّة سرعة تفاعل المونومير بحوالى عشرين مرّة.

KO—C6H4—SO2—C6H4—Cl → —[O—C6H4—SO2—C6H4]n—

الشكل (7-2): تكاثف كلورو فينيل سلفونيل فينوكسيد

ولقد لوحظت أساساً الظاهرة نفسها عند البلمرة بالتكاثف لـــ 4-كلورو بنزين سلفينات أو 4-فلورو بنزين سلفينات. تزيد إضافة كميّة صغيرة من 4،′4-ثنائي فلورو ثنائي فينيل سلفون مردود البوليمير زيادة كبيرة. ولقد ذُكِرَ صراحة أن 4،′4-ثنائي فلورو ثنائي فينيل سلفون يؤدّي دورَ بادئٍ لعمليّة البلمرة بالتكاثف بنمو السلسلة [9]. يبيّن الشكل (7-3) مخطّط التفاعل.

يمكن اصطناع بوليمير بولي (إيثر سلفون) جيّد التعريف من 4-فلورو-′4-هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون مع (فلوروفينيل) (ثلاثي فلوروفينيل) سلفون بصفته بادئاً، كما هو مبيّن في الشكل (7-4). يجري التكاثف مع 18-تاج-6 إيثر في السلفولان عند $120^{o}C$. ولكن عند إجراء البلمرة بتغذية تكون فيها نسبة المونومير إلى البادئ أعلى، يحدث تفاعل بلمرة بالتكاثف بالنمو المرحلي وبنمو السلسلة في آن معاً [10].

ينتج من البلمرة المشتركة لحمض 5-[(4-فلوروفينيل)سلفونيل]-2-فلوروبنزويك مع بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-سلفون بوليمير PES موظّف بالكربوكسيل. ولكن، أثناء سيرورة البلمرة بالتكاثف تحدث عمليّة إزالة جزئيّة للكربوكسيل. أمّا عمليّة البلمرة المشتركة لحمض 2،5-ثنائي هيدروكسي بنزويك مع بيس-(4-فلورو فينيل)-سلفون فينتج منها بوليمير PES مع إزالة كميّة للكربوكسيل [12].

الشكل (7-3): تكاثف 4-هالو بنزين سلفينات المحفّز بـــ4،4′-ثنائي فلورو ثنائي فينيل سلفون

الشكل (7-4): تكاثف 4-فلورو -4′- هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون مع (فلوروفينيل) (ثلاثي فلوروفينيل) سلفون بصفته بادئاً

3.2.7. بوليميرات مشتركة من مونوميرات وظيفية الزمر الطرفية (تلكيلية)

المركّبات وظيفيّة الزمر الطرفيّة (Telechelic) (تلكيلية) هي أوليغوميرات أو بوليميرات منخفضة الوزن الجزيئي تحمل زمراً نهائيّة وحيدة الوظيفة أو زمراً نهائيّة تفاعليّة، عند طرفي السلسلة. لقد جرى اصطناع بوليميرات سلفون مشتركة تعاقبيّة من PES المسلفن ذي زمر هيدروكسي ثنائيّة الطرفيّة وPES ذي زمر فلورو ثنائيّة الطرفيّة.

يُستعمل ملح 3،3′-سلفونيل بيس-(حمض 6-هيدروكسي بنزين سلفونيك)ثنائي الصوديوم بصفته مونوميراً للمركّب المسلفن ذي الزمر الطرفية الهيدروكسيلية[29]. يُصطنع هذا المركّب بسلفنة بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-سلفون بحمض الكبريت المركّز يلي ذلك تعديل.

وبالمثل يُستعمل ملح 3،3′-سلفونيل بيس-(حمض 6-فلورو بنزين سلفونيك)ثنائي الصوديوم بصفته مونوميراً للمركّب المسلفن ذي الزمر الطرفية الفلورية، ونحصل عليه بالسلفنة بحمض الكبريت المركّز ثُمّ التعديل. هذه المركّبات مبيّنة في الشكل (7-5).

3،3′-سلفونيل بيس -(6-فلورو بنزين حمض السلفونيك)

3،3′-سلفونيل بيس -(6- هيدروكسي بنزين حمض سلفونيك)

الشكل (7-5): مونومير مسلفن ثنائي الزمر الطرفيّة بوظيفة هيدروكسي، ومونومير مسلفن ثنائي الزمر الطرفيّة بوظيفة فلورو [29]

يمكن توسيع سلسلة هذه المونوميرات بواسطة بيس-(4-فلورو فينيل)-سلفون أو بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-سلفون بالترتيب، في مرحلة تكاثف لاحقة. وأخيراً، في مرحلة تكاثف أخيرة يجري الحصول على بوليميرات مشتركة تعاقبيّة تحتوي على كتل من مركّبات بولي إيثر سلفون عطريّة غير مُسلفنة، وكتلٍ من مركّبات بولي إيثر سلفون عطريّة مُسلفنة على الحلقات العطريّة. توفّر هذه البوليميرات التعاقبيّة مركّبات تتمتّع في آن واحدٍ بدرجة سلفنة قابلة للضبط، وبطول محدّد للكتل المُسلفنة وغير المُسلفنة. تُفيد هذه المواد في تحضير أغشية اصطناعيّة.

4.2.7. بوليميرات ذات الحلقات الضخمة

لقد جرى الحصول على بوليميرات ذات حلقات ضخمة إلى حدٍّ ما عند تحضير بوليميرات بولي (إيثر سلفون) بالبلمرة بالتكاثف لمركّبي 4-ترت-بوتيل كاتيكول المُسيلَل و 4،4′- ثنائي فلورو ثنائي فينيل سلفون [11]. لقد اكتُشفت البوليميرات الحلقيّة باستعمال مطيافيّة الكتلة لقياس زمن الطيران للشوارد المنتزعة ليزريّاً من الحاضنة (MALDI-TOF).

تحت شروط تفاعل بلمرة بالتكاثف مُتَحكّمٌ به حركيّاً، تتنافس تفاعلات التحلُّق مع مراحل الانتشار. يتعلّق التحلّق بمرونة السلاسل البوليميريّة وبتركيز الأنواع الفعّالة. تُبدي المزائج من PES مع مثيلاته من الأوليغوميرات ذات الحلقات الضخمة لزوجة صهارة منخفضة جدّاً، مُقارنةً ببوليمير PES الأصلي الموافق.

يمكن لهذا أن يسهّل إنتاج هذه المواد وتصنيعها. يمكن للحلقات الضخمة أن تخضع لبلمرة بفتح الحلقة في المكان. تتحكّم الأنتروبيّة بفتح الحلقة [30].

5.2.7. بلمرة فريدل - كرافتس

في الحقيقة إنّ بلمرة فريدل-كرافتس هي بلمرة بالتكاثف، ولكن استعمال تعبير بلمرة أكثر شيوعاً. تشتهر بلمرة فريدل-كرافتس بسوء السمعة في توليد نواتج تفاعل عسيرة، تصعب إزالتها من وعاء التفاعل أو تنقيتها. علاوة على ذلك، فإنّها تعطي بوليميرات ذات أوزان جزيئيّة منخفضة أو استقرار حراريّ سيّئ، إذا لم يجرِ اختيار شروط التفاعل اختياراً مناسباً [31].

في تفاعلات فريدل - كرافتس، يكون استبدال أورثو في البوليمير هو صاحب الحظ الأوفر في الحدوث إذا تمّ إجراء التفاعل بدرجات حرارة مرتفعة ولفترة طويلة نسبيّاً. للتغلّب على هذه المشاكل جرى اقتراح استعمال محفّز من ثلاثي فلوريد البورون في بلاماء فلور الهيدروجين. وهناك إجرائيّة أخرى تعتمد استعمال كلوريد الليثيوم وكلوريد الألمنيوم في بلمرة كلوريد p-فينوكسي البنزويل بصفته المونومير الكيتوني وكلوريد p-فينوكسي بنزين السلفونيل بصفته مونومير السلفون [31].

يمكن تحضير بوليميرات پولي (كيتون) وپولي (كيتون سلفون) بتفاعل أحماض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية مع مركّبات عطريّة بوجود حمض ثلاثي فلورو ميثان السلفوني وخماسي أوكسيد الفوسفور لربط الماء.

تحدث البلمرة مع تكوّن الماء من حذف زمرة الهيدروكسيل من الحمض الكربوكسيلي، والهيدروجين من حلقة عطريّة. بهذه الطريقة تصبح السلسلة البوليميريّة مرتبطة معاً بين زمرة كربونيل وحلقة عطريّة[32]. يجري التفاعل بدرجة أخفض قليلاً من درجة حرارة الغرفة عند $16-20^{o}C$.

غالباً ما يُشار إلى البلمرة الإلكتروفيلية من هذا النوع باسم بلمرة فريدل-كرافتس. ونجد أمثلة عليها في البوليميرات التي يجري الحصول عليها من تغذية شبه متساوية عدد المولات من حمض تِرِفتاليك بصفته حمضاً ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية، و4-فينوكسي فينيل سلفون، أو 4-بيفينيليل سلفون. إنّ استعمال 4،4′-ثنائي فينوكسي بنزوفينون يولّد بوليمير پولي (كيتون).

عندما يُستعاض عن الهيدروكينون بصفته مركّب هيدروكسي بـــ2،7-ثنائي هيدروكسي نفتالين ، ترتفع درجة حرارة الانتقال الزجاجي، في حين تنخفض درجة حرارة الانصهار، ويقلّ الاستقرار الحراري مع زيادة كسارة 2،7-نفتالين[33].

6.2.7. السلفنة

إنّ بوليميرات PES كارهة للماء. لذلك نجد من المرغوب فيه زيادة ألفتها للماء في التطبيقات المتعلّقة بتقانات الأغشية. والسلفنة هي إحدى الطرائق الفعّالة لزيادة الألفة للماء.

لقد استعرض كوشِرا (Kučera) وجانشار (Jančář) آليات سلفنة البوليميرات ذات الوزن الجزيئي المرتفع[34]. يتقدّم تفاعل السلفنة بسهولة بوجود زمر مثل $Cl-$ و NH_2- و $OH-$ و $SH-$ وغيرها. في الحقيقة إنّ العامل النشط في تفاعل السلفنة هو الكاتيون SO_3^+. إنّ تفاعل سلفنة المركّبات العطريّة تفاعل عكوسٌ. ويمكن تصنيف عوامل السلفنة في ثلاث مجموعات، هي[34]:

1. عوامل إلكتروفيلية: حمض الكبريت، وحمض الكلورو سلفونيك، وحمض الفلورو سلفونيك.

2. عوامل نيوكليوفيلية : مركّبات السلفيت، وسلفيت الهيدروجين، وثاني أوكسيد الكبريت، الذي يتفاعل مع المشتقات الهالوجينيّة والروابط الثنائيّة.
3. عوامل التفاعل الجذري : كلوريد السلفوريل، ومزائج ثاني أوكسيد الكبريت والكلور.

إنّ سلفنة المونوميرات قبل التكاثف، أو السلفنة المباشرة للبوليمير تؤديان إلى مواد مُحبّة للماء. تُستعمل هذه المواد في تقانات الأغشية. وخصوصاً في تصنيع خلايا الوقود.

عندما تجري سلفنة المونوميرات يمكن التحكّم بدرجة سلفنة البوليمير عن طريق تغيير نسبة التغذية من المونومير غير المسلفن والمونومير المُسلفن. تزداد اللزوجة الجوهريّة للبوليميرات مع ازدياد درجة السلفنة[35]. يمكن إجراء سلفنة PES في الكلوروفورم أو في حمض الكلوروسلفونيك عند $0^{o}C$ [36]. ويتمّ التفاعل بعد 15 دقيقة.

لسلفنة البوليميرات المشتركة التعاقبيّة من b-PAES-بولي (بوتادين) يُستعمل بنجاح سلفات الأسيتيل الذي يمكن تحضيره من حمض بلا ماء الخل وحمض الكبريت المركّز [37].

7.2.7. المزائج

يمكن تركيب مزائج PES غير قابلة للامتزاج ذات خواص مُحسّنة من بولي (بيفينيل إيثر سلفون) و بولي (1،4-فينيلين إيثر سلفون) [38]. تُظْهِر الخلائط الثلاثيّة للراتنجات المشتمِلة على بوليميرٍ من بولي (بيفينيل إيثر سلفون) وآخر من بولي (إيثر سلفون) وثالث من بولي (سلفون)، مميّزات مُقاومةٍ حراريّة وبيئيّة جذّابة جداً، وذلك بالإضافة إلى خواص ميكانيكيّة ممتازة.

يمكن تعقيم السلع المقولبة من هذه الخلائط الثلاثيّة بالبخار تكراراً بدون أن تتعرّض للتصدّع عند الإجهاد. كما إنّها لا تتأثّر بالإضافات المُخفّفة للتأكّل مثل المورفولين. وهي علاوة على ذلك تُبدي مُقاومة كيميائيّة جيّدة عند تماسّها مع المنظّفات الشائعة الاستعمال في المشافي [4].

يمكن إنتاج بوليميرات بولي (سلفون) فائقة المتانة بمزج PES بمطاط أكريلات وبولي كربونات بصفته مُعدّلاً للصدم[39]. من هذا التركيب العالي المقاومة للصدم، نجد

أغشية وسلعاً مقوبلة مفيدة في صناعة السيارات، وفي البضائع والأجهزة المنزليّة المتينة، وفي التطبيقات الطبيّة والتمديدات الصحية حيث تكون مقاومة البيئات الحارّة والرطبة مهمّة بوجه خاص، وفي معدّات الأمان والوقاية.

لا ينصهر قالبٌ مضغوطٌ على البارد لبوليمير PAES مع إضافة من پولي (سلفيد الفينيلين) حتّى عند درجات حرارة تزيد عن 360°C، وذلك مع أنّ نقطة انصهار پولي (سلفيد الفينيلين) هي حوالى 280-290°C.

ولقد أُثبتَ أنّه بعد معالجة المزيج البوليميري فإنّ درجة الانتقال الزجاجي لـ PAES هي وحدها التي تُكتَشف. وهذا يُشير إلى أنّ المزيج البوليميري غير المتجانس أصلاً يتحوّل بعد إجرائيّة المعالجة إلى كتلة بوليميريّة متجانسة [40].

تُبدي الخلائط من پولي (بيفينيل إيثر سلفون) مع پولي (رباعي فلورو إيثيلين) (PTFE) وثاني أوكسيد التيتانيوم بصفته مالئاً خصائص تبطيء اللهب. يمكن معالجتها ببثق الصهارة، وهي مفيدة في تطبيقات واسعة التنوّع، مثل قطع الأجزاء الداخليّة في الطائرات [41].

8.2.7. أصناف من PES

في هذا المقطع نصف بعض الأصناف المتعلّقة بپولي (إيثر سلفون). تضمّ هذه الأصناف:

- بوليميرات پولي (آريلين ثيوإيثر كيتون)،
- بوليميرات پولي (آريلين ثيوإيثر سلفون)،
- بوليميرات پولي (آريلين سلفيد سلفون).

1.8.2.7. بوليميرات پولي (آريلين ثيوإيثر كيتون)

إنّ بوليميرات پولي (آريلين ثيوإيثر كيتون) (PTK) هي بوليميرات عطريّة فائقة المقاومة للحرارة المرتفعة، فهي تجمع بين نقطة انصهار مرتفعة حوالى 350°C مع درجة حرارة تحوّل زجاجي مرتفعة حوالى 135°C. وهناك طلب قوي للتزوّد بهذه البوليميرات في مجالات التقانات الحديثة.

يمكن إنتاج بوليميرات PTK عن طريق جعل سلفيد معدن قلوي و 4،4′-ثنائي هالو بنزوفينون يخضعان إلى تفاعل إزالة هلجنة وكَبرتَة في مذيب أميد عضوي[42]. ولكن بوليميرات PTK تُعاني مشاكل عند معالجتها بالبثق، ثمّ الشدّ أو تشكيل الرقائق.

إنّه صعب، من وجهة النظر التقنيّة، تشكيل هذه المواد أو تطبيق هذه المعالجات عليها. تُرجَع هذه المشكلة إلى تكوّن متكوّرات(*) خشنة في المنتج المكوّن بالبثق بسبب معدّل التبلور المرتفع.

2.8.2.7. **بوليميرات پولي (آريلين ثيوإيثر سلفون)**

بعكس مواد PTK، تُخفف إضافة زمر السلفون إلى البوليمير المشاكل. فعندما يُمزج 4،4′-ثنائي هالو بنزوفينون بصفته مركّباً عطريّاً مُهَلْجناً مع 4،4′-ثنائي هالو ثنائي فينيل سلفون، ثُمّ يُفاعلان مع سلفيد معدن قلوي، يتكوّن بوليمير مشترك عشوائي عطري من ثيوإيثر كيتون\ثيوإيثر سلفون ذو وزن جزيئي مرتفع[43].

تُبدي البوليميرات المشتركة من ثيوإيثر كيتون\ثيوإيثر سلفون تبلّوراً منخفضاً ونقطة انصهار مرتفعة، مع نقطة تحوّل زجاجي أعلى من بوليميرات PTK الموافقة. وعندما تحدّد نسبة 4،4′-ثنائي هالو بنزوفينون إلى 4،4′-ثنائي هالو ثنائي فينيل سلفون انتقائياً في مجال معيّن، يجري الحصول على بوليمير مشترك ذي معدّل تبلّور مخفّض نسبيّاً بهيئة حبيبات.

على سبيل المثال، يمكن تحضير مثل هذا البوليمير المشترك، بشحن مِحَمٍّ بالمذيب NMP بصفته مذيب أميد عضوي، وسلفيد معدن قلوي، و 4،4′-ثنائي كلورو بنزوفينون و 4،4′-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون. ثُمّ يُطهّر المِحَم بالآزوت، ويفرّغ من الغاز، وتجرى عمليّة بلمرة بالتكاثف حتّى $200^{\circ}C$ [43,45,46]. لقد جرى توصيف المواد التي تم الحصول عليها توصيفاً واسعاً، ونجد النتائج مفصّلة في الأدبيّات[43].

(*) المتكوّرات هي أحد أشكال البلورات في البوليميرات (المترجم).

3.8.2.7. بوليميرات پولي (آريلين سلفيد سلفون)

في هذا المقطع نتعامل مع بوليميرات تحتوي على زمر –S–S–. تُبدي البوليميرات المشتركة، التي يمكن وصفها بوحدات متكرّرة موافقة للبنية المبيّنة في الشكل (7-6)، التصاقاً بينيّاً محسناً.

يُحضّر البوليمير المشترك بتفاعل الكبريت، و p-ثنائي يودوبنزين، و p،p′- ثنائي فينيل سلفون [44]. البوليمير الناتج هو مادّة لامتبلورة ذات لزوجة مرتفعة ودرجة تحوّل زجاجي T_g حوالى 147°C.

الشكل (7-6): بوليميرات پولي (إيثرسلفون) مع كسارة –S–S– [44]

4.8.2.7. بوليميرات پولي (أميد) مع سلفون في السلسلة الرئيسيّة

لقد جرى وصف بوليميرات پولي (أميد) (PA) تحمل زمر سلفون في سلسلتها الرئيسيّة [47]. يُؤسّس هذا النوع من بوليميرات PA على أساس 4،4′-بيس-((3-كربوكسي فينوكسي)(p- بنزويل))-فينيل سلفون، انظر الشكل (7-7)، أو على مركِّبة حمض 4-كربوكسي الموافق [48]، ثُمّ تعالج بثنائي أمين عطري مثل p-ثنائي أمينوبنزين. تَستعملُ البلمرة المباشرة بالتكاثف، لحمضٍ ثنائيّ الوظيفة الكربوكسيلية مع مركّباتِ ثنائي أمين عطريّة، ثلاثي فينيل فوسفيت وبيريدين. يزيد إدخال بنى من النمط ميتا انحلاليّة البوليميرات ويحسّن إمكانيّة المُعالجة. تُظهر بوليميرت PA الناتجة من m-ثنائي الحمض استقراراً حراريّاً أعلى من بوليمرات PA ذات الروابط من النمط پارا.

الشكل (7-7): 4،4′-بيس-((3-كربوكسي فينوكسي)(p- بنزويل))-فينيل سلفون

5.8.2.7. بوليميرات PES الفائقة التشعّب

عموماً يجري الحصول على بوليميرات فائقة التشعّب من بلمرة مونوميرات من النمط AB_2. لذلك يجب في المرحلة الأولى تصنيع PES الفائق التشعب. فمثلاً يمكن اصطنـــاع 3،5-ثنائي فلورو -4′-هيدروكسي ثنائـــي فينيـــل سلفون بتفاعـــل 3،5-ثنائي فلوروفينيل مغنزيوم بروميد مع 4-ميثوكسي فينيل سلفونيل كلوريد، يتبع ذلك إزالة حماية زمرة الفينول مع HBr في حمض الخل [49].

يستمر التكوّن الفعلي للمادّة الفائقة التشعّب أثناء بلمرة 3،5-ثنائي فلورو -4′-هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون بوجود 3،4،5-ثلاثي فلوروفينيل سلفونيل بنزين، أو أوكسيد تريس (3،4،5- ثلاثي فلوروفينيل)فوسفين بصفته جزيئاً لبّيّاً. تُساهم الأوليغوميرات الحلقيّة المتكوّنة أثناء عمليّة البلمرة هذه في الوصول إلى بوليمير منخفض الوزن الجزيئي يتراوح بين 3400 و8400 دالتون. ولقد جرى أيضاً وصف مونومير من النمط AB_2 على أساس التريَّازين [50]. هذا المونومير مبيّن في الشكل (7-8). ولقد جرى تحضير بوليمير عطري فائق التشعّب من بولي (إيثر سلفون) ذي زمر نهائيّة من كلوريد السلفونيل، وذلك بالبلمرة بالتكاثف لمركّب 4،4′-(m-فينيلين ثنائي أوكسي)-بيس (-بنزين سلفونيل كلوريد). جرت البلمرة في النتروبنزين عند 120^oC لمدّة 3 ساعات بوجود كميّة مُحفِّزة من $FeCl_3$ [51].

الشكل (7-8): 2،4-بيس -(4- هيدروكسي فينيل)-6-(4-(4-(4- فلوروبنزين سلفونسل)-فينوكسي)فينيل)-1،3،5-s-تريَّازين

9.2.7. التعديل

تُستعمل تقنيات التطعيم عندما ينبغي تغيير خواص السطح، كما هو الحال في تقانات الأغشية. ولكن، نرغب في بعض الحالات بتعديل مادّة البناء نفسها، وذلك بالأسلوب نفسه الذي يفعله التطعيم في الطبقة السطحيّة. يمكن تعديل بولي (إيثرسلفون) بحلّه في NMP ثُمّ إضافة حمض الأكريليك (AA) إلى المحلول. يُصب المحلول بين صفيحتين من الزجاج ويُشعّع بالأشعة فوق البنفسجيّة. تُرشِّح صفيحتا الزجاج الضوء فوق البنفسجي القصير الموجة، وتمنعان التحلّل الكيميائي الضوئي لـــPES بتأثير الأشعة فوق البنفسجيّة المفرطة. يتحلّل بوليمير PES نوعاً ما متيحاً بذلك بدء بلمرة حمض الأكريليك. وبهذه الطريقة يتكوّن بوليميركتلي التعاقب [52].

لقد كان بارتون (Barton) أوّل مَن استعمل إسترات الثيوهيدروكساميك مثل N-هيدروكسي بيريدين-2-ثيون بصفتها مركّبات طليعيّة بالجذر الحر [54,53]. يعطي التحلّل الحراري، أو بالضوء المرئي، لهذه الإسترات جذور أسيل أوكسي وجذور بيريدين ثيول. ولكن عند التشعيع تحت درجات حرارة منخفضة، يُحذف جوهرياً التفاعل المتسلسل.

يمكن اصطناع PAES المُوظّف بزمر الكربوكسيل عبر تفاعلات متعاقبة من الليثمة (تفاعلات مع مركبات عضوية لليثيوم) وإضافة الكربوكسيل، لبوليمير بولي (آريلين إيثر سلفون) في رباعي هيدروفوران. وبعد ذلك يجري تحويل زمر الكربوكسيل إلى زمر الكلوريد الحمضي (زمر كلوريد أسيلية) باستعمال كلوريد ثيونيل ثم تعطي لمعالجة بمركّب N-أوكسي بيريدين-2-ثيون إستـــرات الثيوهيدروكساميك [55]. ونحصل على تفاعل تطعيم بإضافة بوليمير الستيرين والتشعيع. لا تجري البلمرة المتجانسة للستيرين تحت هذه الشروط. بهذه الطريقة يمكن أيضاً تطعيم مونوميرات ڤينيلية أخرى مثل ميتاكريلات الميثيل، والأكريل أميد. يبيّن الشكل (7-9) مخطّط التطعيم.

يمكن الحصول على بوليميرات تصلّد حراري من PAES بتغطية النهايات بكسارة الفينيل إثينيل [56]. تجري عمليّة الإنضاج بواسطة آليّة جذر حرّ. يحتاج الإنضاج إلى درجة حرارة مرتفعة مثل 370°C مدّة ساعتين في جو من الآزوت.

3.7. الخواص

يبيّن الجدول (7-3) بعض الخواص الفيزيائيّة المختارة لنوع شفاف من PES يستعمل في القولبة بالحقن.

الشكل (7-9): تطعيم بوليميرات PES الموظّفة بزمر الكربوكسيل[55]

1.3.7. الخواص الحراريّة

تمتلك بوليميرات بولي (سلفون) دلائل أوكسيجين مرتفعة، وإصداراً منخفضاً للدخان عند الاحتراق، وتنطفئ المادّة مباشــرة بعد إزالــة لهب الاختبار، وبوليميرات البولي (سلفون) هي في جوهرها مواد تُطفئ ذاتها بسبب طبيعتها العالية العطريّة[57]. ويمكن استعمال البوليمير المشترك إستر-سلفون المنتهي بهيدروكسي، المصطنع بالبلمرة بالتكاثف

للصهارة من ثنائي إيثيلين غليكول و 4،4-ثنائي هيدروكسي ثنائي إيثوكسي ثنائي فينيل سلفون مع حمض آديبي، بصفته مُبطّئاً للهب في حالة بولي (ترِفتالات الإيثيلين).

جرت تجارب التحلّل الحراري بنبض الشعيرة عند 800°C، حيث غرفة التحلّل الحراري مقترنة بكروماتوغرافيا غازية- مطيافيّة الكتلة، على كلٍّ من بولي (1،4-فينيلين إيثر سلفون) وبولي (بيس فينول A إيثر 1،4-فينيلين إيثر سلفون)[58]. يبيّن الجدول (7-4) النواتج الأساسيّة من هذا التحلّل الحراري.

أثناء التحلّل الحراري، يؤدي تكوّن زمر السلفيد في الطور المكثّف من PES، عبر إرجاع زمر السلفون بجذور الهيدروجين، إلى زيادة تبطيء اللهب لبوليمير PES[59].

الجدول (7-3): خواص بوليمير PES[a]

الخاصّة	القيمة	الواحدة	المقياس
الكثافة	1.29	$g\,cm^{-3}$	ASTM D792
امتصاص الماء في 24 ساعة	0.37	%	ASTM D570
امتصاص الماء عند التوازن	1.1	%	ASTM D570
معامل الشد	2.3	GPa	ASTM D638
مُقاومة الشد عند الانهيار	69.6	MPa	ASTM D638
استطالة الشد، عند الخضوع	7.2	%	ASTM D638
استطالة الشد، عند الانهيار	120 – 60	%	ASTM D638
معامل الانحناء	2.4	GPa	ASTM D790
مقاومة الانحناء	91.0	MPa	ASTM D790
صدم أيزود المثلوم[b]	690	$J\,m^{-1}$	ASTM D256
مقاومة صدم الشدّ[b]	400	$kJ\,m^{-2}$	ASTM D1822
درجة حرارة التحول الزجاجي	220	^{o}C	ASTM E1356
ثابت العزل الكهربائي (60 Hz)	3.44		ASTM D150
قرينة الانكسار	1.672		ASTM D542
دليل الأوكسجين	38	%	ISO 4589
القولبة بالحقن	390 – 360	^{o}C	

[a] بولي (فينيل سلفون)، RADEL®R R-5000 من شركة Slovay.

[b] 3.18 mm

الجدول (7-4): النواتج الرئيسيّة من التحلّل الحراري لبوليمير پولي (إيثر سلفون)[58]

الناتج	موجود في
ثاني أوكسيد الكبريت	b a
بنزين	b a
تولوين	b
ستيرين	b
فينول	b a
ثنائي فينيل إيثر	b a
ميثيل ثنائي فينيل إيثر	b
ثنائي بنزوفوران	a

[a] پولي (1،4-فينيلين إيثر سلفون)

[b] پولي (بيس فينول A إيثر 1،4-فينيلين إيثر سلفون)

2.3.7. الخواص الكيميائيّة

تُبدي بوليميرات السلفون درجات متنوّعة من التوافق الكيميائي، وذلك تبعاً لبنيتها البوليميريّة. يتأثّر التوافق الكيميائي بطبيعة المتفاعِل، وتركيزه، ودرجة الحرارة، وزمن التعرّض له، وما إذا كان البوليمير خاضعاً للإجهاد. يمكن العثور على جداول تبيّن التوافقيّة الكيميائيّة في الأدبيّات [60].

تُظهر البوليميرات على أساس السلفون مقاومةً جيّدة جداً للتعرّض الطويل للكلور في درجات حرارة مرتفعة. فتغيّر الوزن كان شبه معدوم بعد تعرّض دام ستة أشهر للماء الساكن المُكلْوَر عند $60^{\circ}C$ ومستويات من الكلور تصل إلى $30\,ppm$ لبوليمير ®Udel، في حين يُبدي پولي (أسيتال) فقداناً في الوزن بحوالى 5 في المئة بوجود $30\,ppm$ كلور في الماء بعد ستة أشهر [61]. تقترح هذه الخاصّة تطبيقات في مجال أنظمة توصيل المياه.

3.3.7. الخواص الكهربائيّة

تُظهر بوليميرات PAES خواصاً كهربائيّة جيّدة، انظر الجدول (7-3). وهي تمتلك ثابت عزل كهربائي مرتفع، وقوة عزل كهربائي قيمته $15\,kV\,mm^{-1}$. إنّ قوة العزل الكهربائي هي مقياس لقدرة المادّة على مُقاومة الكمون المرتفع بدون حدوث انهيار [62].

4.7. تطبيقات

نظراً إلى خواصها المهمّة، توجد بوليميرات PAES في حقل واسع من التطبيقات. ويبدو أنّ أكثرها انتشاراً هو في تقانة الأغشية الفاصلة. يُلخّص الجدول (7-5) هذه التطبيقات.

الجدول (7-5): حقول استعمال مواد پولي (إيثرسلفون)

حقل الاستعمال
تقانات الأغشية الفاصلة
المواد المركّبة
أدوات الطبخ بالأمواج الميكرويّة المُقاومة للتلطّخ[63]
التطبيقات الكهربائيّة
التطبيقات الطبية
حواجز الصفائح السنيّة
مواد التمديدات الصحيّة للاستعاضة عن اللحام
تشتيت الطلاء [64]

1.4.7. الأغشية الفاصلة

يستعرض كتاب مولدر [65] (Mulder) تقانة الأغشية، ونجدها مستعرضة بوجه أكثر حداثة في عمل ريكوكاوا (Rikukawa) وسانوي (Sanui) [66].

1.1.4.7. أغشية الترشيح الفائق

إنّ أكثريّة الأغشية البوليميريّة المستعملة في الترشيح المكروي والترشيح الفائق للسوائل تُحضّرُ وفق سيرورة عكس الطور الرطب. تُبدي مثل هذه الأغشية بنية لامتناظرة نموذجيّة، تتميّز بطبقة سطحيّة رقيقة كثيفة، وكتلة مكرويّة المسامات سميكة. تُبدي البوليميرات المشتركة من پولي (فتالازينون إيثر سلفون كيتون) (PPESK)، انظر الشكل (7-10)، درجة حرارة تحوّل زجاجي في المجال $263-305^{o}C$ [68,67]. تُظهر البوليميرات استقراراً كيميائيّاً ممتازاً. وهي قابلة للانحلال فقط في حمض الكبريت المركّز

98 في المئة. أمّا المحاليل المائيّة المركّزة من كلورات الصوديوم، أو بيروكسيد الهيدروجين، أو حمض الخل، أو حمض الآزوت فهي لا تُظهر أي تأثير [67].

تُسلفن هذه البوليميرات المشتركة وتصنّع لتكوّن أغشية لامتناظرة للترشيح الفائق والترشيح النانوي [69]. أبدت صياغة الغشاء هذه معدّل رفض قدره 98 في المئة لبوليمير بولي (إيثيلين غليكول) 12000، وتدفقاً مرتفعاً للماء الصافي قدره $867\,kg\,m^{-2}\,h^{-1}$. ووصلت الموصليّة البروتونيّة للمواد المسلفنة قيمة أعلى من $10^{-2}\,S\,cm^{-1}$ عند درجة سلفنة قدرها 1.0. ولهذا فقد جرت تزكية استعمال هذه المواد في خلايا الوقود [70].

الشكل (7-10): البوليميرات المشتركة من بولي (فتالازينون إيثر سلفون كيتون)

يمكن إنجاز تعديل السطح بهدف تحسين مدى ودِّ سطحِ الغشاء للماء، عن طريق مزج جزيئات ضخمة مُعدِّلة للسطح مع المادّة الأساسيّة. لقد جرى تحضير مزائج من بوليمير بولي (إيثر سلفون) الفينول فتالئيني، وبولي (أكريلونتريل -co- حمض أكريل أميدو ميثيل بروبان سلفونيك) وهي مادّة تحتوي على زمر مشحونة [71]. ولقد وُجِدَ أنّ الزمر المشحونة تسعى إلى التجمّع على سطح الغشاء وذلك باستعمال مطيافيّة الأشعّة السينيّة الفوتوإلكترونيّة، ومطيافيّة تحويل فورييه تحت الحمراء.

يمكن تحسين الخواص المضادة لنمو المتعضيات لأغشية الترشيح الفائق بتعديلها بجسيمات نانويّة من TiO_2 [72]. يجري تحضير جسيمات نانويّة بقياس أصغر أو يساوي 40 nm ببنية بلّوريّة أناتازيّة باستعمال حلمهة مضبوطة لرباعي إيزوبروبوكسيد التيتانيوم.

بتأثير التشعيع بالضوء فوق البنفسجي، يحدث تشبيك متصالب، وتقطيع للسلسلة في مادة الغشاء القاعديّة[73]. يزيد التشبيك المقاومة الهيدروديناميكيّة للغشاء. أمّا تقطيع السلسلة فهو مسؤول عن انخفاض انتقائيّة الغشاء. ويبدو أنّ وجود مونومير، مثل N-ڤينيل-2-بيروليدون (NVP)، أثناء التشعيع فوق البنفسجي يمكن أن يؤخّر فقدان انتقائيّة الغشاء.

إنّ المعالجة بالأشعّة فوق البنفسجيّة لغشاء PES بوجود NVP و 2-ميركابتوإيثانول بصفته عامل انتقال السلسلة، تزيد نفوذيّة الغشاء زيادة ملحوظة[74]. إنّ إضافة عامل انتقال السلسلة يسهّل انتهاء المونومير عند نقاط متنوّعة لإنقاص طول السلسلة المونوميريّة المطعّمة. لذلك يُنقص عامل انتقال السلسلة درجة التطعيم.

عند إجراء التعديل بتقنيّة التغطيس (Dip technique) بدلاً من تقنيّة الغمر (Immersion technique)، يفضّل استعمال ضوء فوق بنفسجي منخفض الطاقة في المجال 280 nm إلى 300 nm منعاً من الإضرار بالغشاء، ذلك لأنّ كميّةَ الضوء فوق البنفسجي التي تصل إلى الغشاء في حالة تقنيّة التغطيس تكون أكبر. تعطي طريقة التعديل بالتغطيس المعدّلة باستعمال مرشِّح سائل أو صلب أغشيةً معدّلة منخفضة الانسداد البروتيني، واتساعاً مختزلاً للمسامات[75]. يُنتج التعديل بالتغطس باستعمال 2-ميركابتوإيثانول متبوعاً بالتنظيف بالإيثانول أغشية أكثر نفوذيّة، ولكنّها أقل احتجازاً.

يمكن تعديل السطح بتقنيّة تجمع بين التوضيع المُتحكَّم به لكسارة مشحونة بالتهجير الكهربائي (Electrophoresis)، والتطعيم بالأشعة فوق البنفسجيّة في آن معاً[76]. ولقد استُعملت لإجراء التعديل البوليميرات الكهرليتية (Polyelectrolyte) مثل حمض الميتاكريليك (MA)، وحمض الأكريليك AA، وحمض 2-أكري أميدوغليكوليك (AAG)، و 2-هيدروكسي إيثيل ميتاكريلات (HEMA)، و N-ڤينيل فورماميد.

تُبدي سطوح الأغشية المُعدّلة بعد المعالجة معالمَ سلبيّة الشحنة وميلاً أكثر للماء. يخفض التطعيم بـــ MA وAAG نفوذيّة مادّة عضوية طبيعيّة إلى أقلّ من النصف مقارنة

بالغشاء غير المعالج. يخفض التعديلُ الانسداد بالمواد المسبّبة للانسداد مثل المواد العضويّة الطبيعيّة. وفي دراسة مماثلة، فإنّ أفضل النتائج المتعلّقة باحتجاز البروتين وتدفق محاليل البروتين، هي تلك التي جرى الحصول عليها من تطعيم NVP، وحمض 2-أكريل أميدو -2-ميثيل-1-بروبان سلفونيك، وAA على PES−50 كيلو دالتون [77].

إنّ الأغشية المعدّلة بمونومير الحمض ضعيف AA قادرة على إنقاص الانسداد غير العكوس إلى الصفر، وذلك بعكس المونوميرات الشديدة الميل للماء مثل HEMA وAAG. تزيد هذه المركّبات الانسداد غير العكوس بالمقارنة مع الأغشية غير المعدّلة [78].

2.1.4.7. أغشية الألياف المفرّغة

لقد جرى تحضير أغشية الترشيح الفائق ذات الأليّاف المفرّغة من PPESK بتقنيّة عكس الطور جاف-رطب. ولقد جرى استعمال الإيثيلين غليكول وحيد الميثيل إيثر، وثنائي الإيثيلين غليكول، والميثيل إيثيل كيتون بصفتها إضافات لا مذيبة، في حين استُعمل NMP بصفته مذيباً في تحضير الأغشية [78,79].

مع ازدياد تركيز PPESK في محلول الصبّ، تزداد اللزوجة بقوّة، وتصبح تابعة لمعدّل القص. ثُمّ تتغيّر مورفولوجيا الأغشية ذات الألياف المفرّغة من بنية إصبعيّة الشكل إلى بنية إسفنجية الشكل.

تُبدي الأغشية ذات الألياف المفرّغة المصنوعة من بولي (إيميد)\PES مُسلفن، مع زمرة فتاليد، انتقائيّة عالية تصل إلى 12000 في نفوذيّة البخار لمزائج من الميثانول و إيثر ميثيل-ترت-بوتيل (MTBE) [81]. يبيّن الشكل (7-11) بنية البوليميرات المستعملة.

إنّ فصل الميثانول وMTBE مهمٌ لأنّ MTBE يُصطنع من الإيزوبوتيلين والميثانول.

3.1.4.7. أغشية الكربون

يمكن أن يُستعمل PPESK بصفته مركّباً طليعيّاً بوليميرياً لتحضير أغشية الكربون [82]. إنّ مقدار فقدان الوزن في PPESK الطليعي هو حوالى 43.0 في المئة عند درجة تحلّل حراري حوالى $800^{o}C$.

بعد المعالجة الحراريّة، تختفي البنية الكيميائيّة النموذجيّة لــ PPESK الطليعي. وفي الوقت نفسه تتكوّن بنية غرافيتيّة الشكل مع المزيد من الحلقات العطريّة. تصل الانتقائيّة لأزواج الغازات $N_2\backslash H_2$ و $CO_2 \backslash N_2$ و $O_2\backslash N_2$ إلى 278.5 و 213.8 و 27.5 بالترتيب.

الشكل (7-11): بولي (إيميد) وبولي (إيثر سلفون) المُسلفن [81]

4.1.4.7. أغشية خلايا الوقود

لقد كان غرَب (Grubb) عام 1959 أوّل من وصف في حالة خليّة وقود، مفهوم استعمال غشاء تبادل كاتيوني بوليميري بصفته كهرليتاً صلباً في الخلايا الكهركيميائيّة [83,66]. مادّة الغشاء التقليديّة في حالة خلايا الوقود هي ®Nafion، وهي PTFE مُسلفن. ولكن هناك مُحاولات لإيجاد مواد بديلة مثل الأغشية على أساس PAES [84].

تعتبر بوليميرات PAES المُسلفنة بدائل جيّدة نظراً إلى جودة استقرارها الحمضي والحراري المؤكِسد، وارتفاع درجات حرارة تحوّلها الزجاجي، وتميُّز مقاومتها الميكانيكيّة [85,26]. يمكن تحضير البوليميرات المشتركة من PPESK المسلفن ذات زمر سلفونات الصوديوم المتدليّة بالبلمرة المشتركة المباشرة للمونوميرات المسلفنة [86].

إنّ الاصطناع المباشر انطلاقاً من مونوميرات مُسلفنة أكثر فائدة من طريقة السلفنة اللاحقة. في حالة المونوميرات المسلفنة المصطنعة مباشرة يمكن التحكّم بيُسر أكبر في تركيز زمر السلفونات ومواضعها، وذلك مقارنةً بالمواد المسلفنة لاحقاً. وعلاوة على ذلك تفيد طريقة السلفنة المباشرة في تجنّب التشبيك التصالبي وغيره من التفاعلات الجانبيّة. يمكن أن يؤدي ذلك إلى استقرار حراري أفضل، وخواص ميكانيكيّة أفضل [87].

يؤدي فوسفات هيدروجين الزيركونيوم بصفته إضافة لا عضويّة إلى تحسين الموصليّة في درجات الحرارة المرتفعة لأغشية PPESK [89,88]. ويمكن إدخال زمر نيتروجين رباعيّة في الغشاء باستعمال PPESK المُوظّف بالكلوروميثيل وغمر الغشاء في المحلول المائي لثلاثي ميثيل أمين [90]. تُظهِر هذه الأغشية زيادة في تدفّق الماء الصافي ويرفض الأصبغة و $MgCl_2$. تُظهر أغشية PPESK ذات زمر النيتروجين الرباعيّة والمُشابة بحمض الفوسفور H_3PO_4 موصليّة بروتونيّة مرتفعة قدرها $0.072\,S\,cm^{-1}$ عند 150^oC، وهذا ما يرشحها للاستعمال في أغشية تبادل البروتونات عند درجات حرارة مرتفعة في خلايا الوقود [91].

5.1.4.7. خلايا الوقود بالميثانول المباشر

ولقد أُثبتَ أنّ مواد الأغشية من PPESK المُسلفن مُفيدة في أنماط متنوّعة من خلايا الوقود، مثل خلايا وقود حمض النمل، وخلايا وقود الميثانول [92]. تمتلك خلايا الوقود بالميثانول المباشر بعض الفوائد التي تميّزها من خلايا الوقود ذات أغشية تبادل البروتونات، فهي مناسبة أكثر في التطبيقات المحمولة. وبسبب الاهتمام بهذه الخلايا نجد العديد من ورقات البحث التي تُركّز على المواد المناسبة للأغشية. التفاعلات في خلايا الوقود بالميثانول المباشر هي [93]:

المصعد	$CH_3OH + H_2O$	$\rightarrow$	$CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
المهبط	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^-$	$\rightarrow$	$3H_2O$
تفاعل بروتو (Brutto)	$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2$	$\rightarrow$	$CO_2 + 2H_2O$

$(1-7)$

تُنقل البروتونات عبر غشاء تبادل البروتونات إلى المهبط، وهناك تتفاعل البروتونات مع الأوكسجين وتستخلص إلكترونات من المهبط لتنتج الماء. إلى جانب الميثانول يُستهلك الماء عند المصعد، إذ لا يمكن استعمال الميثانول النقي. بسبب هجرة شوارد الهيدروجين عبر الغشاء من المصعد إلى المهبط، وبسبب عدم قدرة الإلكترونات الحرّة على العبور عبِر الغشاء، وجب عليها المرور عبر دارة خارجيّة، وهذا ما يُسبب تيّاراً كهربائيّاً عبر الدارة الخارجيّة. إن نفاذيّة الميثانول عامل مهمّ في كون الأغشية مُناسبة، والموصليّة البروتونيّة هي عاملٌ آخر.

يمكن التنبّؤ بأداء الأغشية المحتوية على PPESK باستعمال العلاقات بين الخواص والبنى [94]. فهذه العلاقات مفيدة في تطوير مواد جديدة للأغشية من هذا النوع. فمثلاً يتأثّر معدّل استهلاك الماء وسعة التبادل الشاردي، بإقحام كِسارة الفلور أو زمر قطبيّة. فإقحام زمر الفلور يُنقص معدّل استهلاك الماء ولكنّه يزيد الموصليّة البروتونيّة عند سعة تبادل شاردي متقاربة، أي عند درجة سلفنة متشابهة. ومن ناحية أخرى يؤدّي إدخال زمر قطبيّة، مثل البنزونتريل أو أوكسيد ثلاثي فينيل فوسفين، إلى خفض كلٍّ من استهلاك الماء، والموصليّة، ونفاذيّة الميثانول.

لقد تبيّن أنّ خواص الأغشيّة من بوليميرات PPESK المشتركة المسلفنة تتعلّق بتركيب البوليمير المشترك، وبشروط الصبّ وطرائقه، وتاريخه الهيدروحراري. ويمكن تحديد هويّة بنى أغشية ذات مورفولوجيّات مختلفة تؤدي إلى اختلافات في الخواص الميكانيكيّة والكهربائيّة [95].

تأتي الفائدة المهمّة الكامنة وراء تطوير أغشية من خلائط بوليميريّة، من كونها تُتيح أَمْثَلة بنية الغشاء وخواصه بأسلوب هادف عن طريق تغيير مركّبات المزيج ونسبة المزج [96]. تُظهر بوليميرات PES المُؤمينَة أو المُنترتَة، وبوليميرات PAES تفاعلات متبادلة تُحسّن استقرار الغشاء فيما يتعلّق بسلوك التورّم أو الانتباج.

في مزائج PPESK مع بولي (إيثر إيثر كيتون) (PEEK) المُسلفن، تزداد نفاذيّة الميثانول، وكذلك الموصليّة البروتونيّة، ازدياداً لاخطيّاً مع ازدياد المحتوى من PEEK [97]. ولقد جرى اختبار البوليميرات المشتركة من PAES المُسلفن، التي جرى

الحصول عليها من 4،4′-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون المُسلفن، و 4،4′-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون، والفينول فتالين، بشأن استعمالها في تطبيقات خلايا الوقود بالميثانول المباشر. تزداد الموصليّة البروتونيّة خطيّاً مع ازدياد درجة السلفنة، ولكنّ نفاذيّة الميثانول تزداد خطيّاً حتّى محتوى من المونومير المسلفن نسبته الموليّة تصل إلى 20 في المئة. وبعد هــذه النسبة يلاحظ ارتفاع مُفاجئ في النفاذيّــة[98]. يُسمى هذا المفعول باسم عتبــة التخلخل.

2.4.7. التطبيقات الطبيّة

تُبدي البوليميرات المشتركة من ألكيل إيثر \PAES والبوليميرات المشتركة من ألكيل إيثر\بولي(إيثر كيتون) توافقيّة ممتازة مع الدم. لذلك يمكن استعمال هذه المواد على نحو مفيد في إنتاج مواد طبيّة تُستعمل على تماس مع الدم[99].

إنّ قابليّة التعقيم مسألة ذات أهميّة أساسيّة عندما يُستعمل البوليمير في التطبيقات الطبيّة، يُفضّل التعقيم ببخار الماء على التعقيم الكيميائي والتعقيم بالإشعاع. يقوم التعقيم ببخار الماء على مُعالجة الغشاء ببخار الماء الفائق التسخين بدرجة حرارة أعلى من $110^{o}C$ مدّة ثلاثين دقيقة. تشمل الأغشية القابلة للتعقيم ببخار الماء كلاً من بولي (إيثر إيميد) و PES وبولي (فلوريد الڤينيليدين).

تُحقّق بوليميرات PES الخواص الميكانيكيّة والحراريّة المطلوبة، وتُبدي مقاومة ممتازة للمواد الكيميائيّة. ولكنّ العائق الأساسي يكمن في كون مواد الأغشية كارهة للماء، مما يحول دون ترطيبها التلقائي في الأوساط المائيّة. يُمكن تعديل PES تعديلاً مُحبِّذاً للماء بالسلفنة بحمض الكبريت. ولكنّ هذه الطريقة تتيح فقط تحقيق توزيع عشوائي لزمر حمض السلفونيك في البوليمير.

يُفضّل أن يكون بالإمكان التأثير في العدد الكلّي لزمر حمض السلفونيك، وكذلك في توزيعها ضمن السلسلة البوليميريّة، وذلك لتنظيم التوافقيّة الحيويّة. بالإدخال الانتقائي لمناطق ذات درجات عالية من السلفنة وأخرى ذات درجات منخفضة منها، يمكن زيادة إمكانات التنوّع المتعلّقة بالزمر البوليميريّة الوظيفيّة، ويمكن من ثَمّ تدريج خواص الميل إلى الماء على نحو أكثر انتقائيّة[29]. لهذا السبب، فإن البوليميرات المشتركة التعاقبيّة المحتوية على كتل مسلفنة وأخرى غيرمسلفنة من البولي إيثر سلفون هي مُناسبة أكثر من بوليميرات PES المسلفنة.

1.2.4.7. حواجز اللويحات السنيّة

تُنتَج لويحات الأسنان (Plaques) السنيّـــة عندما تتعنقـــد البكتريـــا المسبّبة للنخر في مستعمرات على سطوح الأسنان وتكوّن عليها ترسّبات عنيدة. يُعتقد أنّ اللويحات السنيّة مسؤولة عن حدوث التهابات اللثّة، وتسوّس الأسنان.

لقد جرى اصطناع مشتقاتٍ ملحيّة من حمض السلفونيك المحب للماء، وحمض السلفونيك لبعض أنواع PES. ولقد وجد أنّ هذا الصف من البوليميرات يثبّط توضّع الصفائح السنيّة على الأسنان البشريّة. وعليه يجري تطبيقها على الأسنان باستعمال تشكيلات متنوّعة من معاجين الأسنان، وغسول الفم، وغيرها من إجرائيّات الصحّة الفمويّة.

البوليميراتُ المسلفنة آنيونيّةٌ بطبيعتها، وشديدة الانحلال في الماء، وذلك بسبب ارتفاع درجة السلفنة التي يجري تحقيقها أثناء تحضير هذه المشتقات. يُفترضُ أنّ أغشية من بوليميرات مشحونة آنيونيّاً تترسّب على الأسنان مسبّبة تنافراً متبادلاً بين الغشاء البوليميري المشحون سلبيّاً والمتعضّيات المشحونة سلبيّاً الموجودة في سوائل الفم والمسؤولة عن توليد اللويحات.

لقد أُثبتَ باستعمال قياس كمون زيتا أنّه عند نثر مسحوق ميناء أسنان بشريّة في وسط مائي يحتوي على أملاح من السلفونات البوليميريّة، تتكون شحنة سطحيّة سالبة مهمّة على جسيمات الميناء [100].

تمكن سلفنة PES المتوفّر تجارياً باستعمال ثلاثي أوكسيد الكبريت، ومعقّدات ثلاثي إيثيل الفوسفات (TEP) من ثلاثي أوكسيد الكبريت، وحمض كلوروسلفونيك. نظراً إلى التفاعليّة العالية لثالث أوكسيد الكبريت وخواصه المزيلة للماء، يمكن لتفاعلات السلفنة مع ثالث أوكسيد الكبريت أن تؤدّي أحياناً إلى تكوّن معلّقات بوليميريّة غير قابلة للانحلال وذلك بسبب التشبيك الناتج من تكوّن السلفون داخل السلسلة البوليميريّة. في مثل هذه الحالات، يُفضّل تخفيف تفاعليّة السلفنة باستعمال معقّدات ثلاثي أوكسيد الكبريت مع TEP.

يمكن إجراء تفاعل السلفنة في مذيبات مثل كلوريد الميثيلين، أو 1،2-ثنائي كلورو الإيثان، والكلوروفورم. هذه المركّبات هي عموماً مذيبات جيّدة للبوليمير العطري الذي نبدأ به، وهي مذيبات سيّئة للبوليمير المسلفن، الذي يترسّب مباشرة في وسط التفاعل ويُرشّح [100].

2.2.4.7. أنظمة التحرير المضبوط للدواء

لقد جرى اختبار مزائج من PES وپولي (N-ڤينيل-2-بيروليدون) (PVP) للاستعمال في حقل أنظمة التحرير المضبوط للدواء[101]. الخلائط ليست قابلة للامتزاج بسبب الطبيعة الكارهة والمُحبّة للماء للبوليميرات. ولكنّ، المزائج متوافقة على كامل مجال التركيبات، وتُبدي ترتيباً عالي التنظيم لكلا الطورين. وحتّى في الحالة التي يكون فيها بوليمير PVP هو المكوّن الأكثري ينتثر هذا البوليمير بانتظام في الوسط المتصل لبوليمير PES.

لقد جرى اختبار الكفاءة فيما يتعلّق بالتحرير المضبوط للدواء على الأسِتامينوفين. فبعد اندفاعة بدء تحدث أثناء الثلاثين دقيقة الأولى، ينخفض تحرير الدواء ويستقر عند قيمة ثابتة لبقيّة الوقت. تُرجَع اندفاعة البدء إلى الفارق المرتفع في التركيز بين طرفي الغشاء في بداية الإجرائيّة.

3.2.4.7. مُقلّدات النيوكليوتيدات

لقد جرى اقتراح أحماض نوويّة من پولي(إيثر ثيوإيثر) أو پولي(إيثر سُلفوكسيد) أو PES، لتؤدّي دور مُقلّدات للمواد الطبيعيّة مثل دور متعدد نيوكليوتيدات مُعاكس. يمكن للسلسلة الرئيسيّة أن تحمل العديد من الربيطات بما في ذلك بعض الأسس النوويّة الموجودة طبيعيّاً.

متعدّدات النيوكليوتيدات المعاكسة هي جزيئات قصيرة السلسلة يمكنها أن ترتبط بالحمض النووي المُستهدَف إمّا بتزاوج الأسس من نوع واتسون-كريك (Watson-Crick) أو بتزاوج الأسس من نوع هوغستين (Hoogsteen) أومضاد-هوغستين. عندما يُعاد توليد نيوكليوتيدٍ باستعمال مرسال RNA (وهو حمضٌ نووي وحيد السلسلة) يمكن أن يتدخّل متعدد نيوكليوتيدات مُعاكس، ليمنع نسخ بعض أجزاء المتتالية الأساسية.

تشتمل سيرورة صوغ المورثة لبناء البروتينات على بعض الخطوات المتباينة الحسنة التنظيم[102]. تضمّ المرحلة الأساسيّة الأولى من سيرورة صوغ المورثة عمليّة نسخ مرسال RNA (mRNA) وهو متتالية RNA مُتمّمة لجديلة DNA المُعاكسة، أو بكلمات أخرى، مُطابقة بالمتتالية لجديلة DNA المعنويّة المكوِّنة للمورّثة.

تضمّ المرحلة الأساسيّة الثانية من سيرورة صوغ المورثة ترجمة بروتين، مثل أنزيمات أو بروتينات بنيوية أو بروتينات مُفرَزة أو مُعاملات صوغ المورّثات وغيرها. يتفاعل في هذه المرحلة المرسال mRNA مع الجسيمات الريبيّة وRNA الناقل ذي الأحماض الأمينيّة المنشّطة، ليُدير عمليّة اصطناع البروتين المُرَمّز بمتتالية المرسال mRNA.

يتطلّب استهلال عمليّة النسخ، أن يتعرّف بوليميرازُ RNA سلسلةَ DNA طليعيّة موجودة عند بداية متتالية الترميز لمورّثة. يسبق هذا التعرّف ارتباط متتالية مميِّزة لواحد أو أكثر من عوامل نسخ البروتين بمتتالية الطليعي. المُحسّنات هي بروتينات إضافيّة، ترتبط عند المتتالية الطليعيّة أو بقربها لتحسّن تنظيم النسخ، أمّا تلك التي ترتبط عند المتتالية الطليعيّة أو بقربها ويمنعُ ارتباطُها عملَ بوليميراز RNA فتسمّى قامعات.

هناك أيضاً دليلٌ على أنّه في بعض الحالات يسوء تنظيم النسخ بقامعات RNA مُعاكسة داخل المورّثة تربط نسخة mRNA المُتمّمة، فتمنع بذلك ترجمتها إلى بروتين وظيفي. وهكذا نرى أنّ تنظيم سيرورة صوغ المورّثات يتحسّن بعوامل النسخ والمُحسّنات، ويسوء أو يُقمع بالقامعات.

تتمتّع متعدّدات النيوكليوتيدات المعاكسة بالقدرة على تنظيم تكاثر المورثات، وعلى إيقاف الوظائف الأساسيّة للحموض النوويّة. لهذا السبب يمكن استعمال متعدّدات النيوكليوتيدات المعاكسة في التحكّم بطيف واسع من الأمراض[103,102].

لذلك يمكن تشكيل أحماض نوويّة من بولي (إيثر-ثيوإيثر) أو بولي (إيثر-سلفوكسيد) أو بولي (إيثرسلفون) في تركيبات صيدلانيّة لمعالجة الأمراض أو الوقاية منها.

3.4.7. تطبيقات أدلّة الموجات البصريّة

هناك استعمال ممكن لبوليميرات PAES المُفلورَة المنتهية بالإيثينيل في تطبيقات أدلّة الموجات البصريّة. يبيّن الشكل (7-12) اصطناع بوليميرات PAES المُفلورَة المنتهية بالإيثينيل، حيث يجري إنضاج البوليمير عند 270^oC مدّة ساعتين.

المتطلّبات المفتاحيّة الواجب توفّرها في مواد أدلّة الموجات البصريّة تشمل ضياعاً بصريّاً منخفضاً في منطقة الأشعة تحت الحمراء، واستقراراً حراريّاً، وإمكان التحكّم بقرينة الانكسار، وانكساراً اثنانياً (Birefringence) منخفضاً. تمتلك المادّة امتصاصاً منخفضاً للضوء عند أطوال موجات الاتصالات بين $1300\,nm$ و $1550\,nm$، وذلك بسبب محتواه المرتفع من الفلور. ضياع الانتشار عند $1550\,nm$ أقلّ من $0.37\,dB\,cm^{-1}$. يقع الانكسار الاثناني للبوليميرات المشتركة في المجال $0.0021-0.0025$، هذه القيمة أخفض بكثير من تلك التي تمتلكها بوليميرات پولي(إيميد) المُفَلْوَرة المُستعملة في تطبيقات أدلّة الموجات البصريّة [105,104].

تتعلّق الخواص البصريّة، مثل قرينة الانكسار والانكسار الاثناني والاستقرار الحراري والضياع البصري، في حالة البوليميرات المُفَلورة بالبنية الجزيئيّة للبوليميرات [106]. فمثلاً يعتمد الانكسار الاثناني على نسبة اللاتماثل الميكروي في المناحي لاستقطاب الوحدات الجزيئيّة المتكرّرة. وهو يُظهر اعتماداً خطيّة جيّداً على الزمر البوليميريّة. وبأسلوب مماثل، يمكن اصطناع بوليمير قابل للتشبيك من عشري فلورو ثنائي فينيل كيتون، و 4،4′-(سداسي فلوروإيزوبروبيليدين) ثنائي فينول و1،1-بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-إيثيل-1-فينيل-2،3،5،6-رباعي فلورو-4-ڤينيل فينيل إيثر [107]، انظر الشكل (7−13). وهناك مونوميرات أخرى مثل سداسي فلوروإيزوبروبيليدين، أو 4،4′-(سداسي فلوروإيزوبروبيليدين) ثنائي فينيل، أو 4،4′-إيزوبروبيليدين ثنائي فينيل [108]. يمكن تفصيل قرينة الانكسار في المجال من 1.50 إلى 1.57، مما يتيح استعمال البوليميرات مواداً للنواة وللغلاف في تطبيقات أدلّة الموجات البصريّة [109].

إنّ مركّب خماسي فلورو فينيل سلفون مركّبٌ عالي التفاعليّة حتّى في درجة حرارة الغرفة [110]. يُحفَّز التفاعل بواسطة فلوريد البوتاسيوم، الذي يُنشّط زمرة الفينول ويعمل بصفته أساساً لامتصاص فلوريد الهيدروجين، الذي هو ناتج ثانوي من عمليّة البلمرة بالتكاثف. بضبط معدّل التغذية بالمونوميرات يمكن بيسر التحكّم بقرينة انكسارالبوليميرات وكثافة تشبيكها [111].

الشكل (7-12): اصطناع بوليميرات PAES المُفلوَرَة المنتهية بالإيثينيل [105,104]

الشكل (7-13): 1،1-بيس -(4- هيدروكسي فينيل)- إيثيل -1-فينيل -2،3،5،6-رباعي فلورو -4-ڤينيل فينيل إيثر [107]

5.7. مواد أنابيب التمديدات الصحيّة

لسنوات عديدة كانت المواد التقليديّة المستعملة في صناعة الأنابيب والمُثبّتات والوصلات وغيرها من قطع التمديدات الصحيّة معدنيّة، من النحاس والشّبَه أساساً. ولقد أُدخلت مواد بديلة لتصنيع مثل قطع التمديدات الصحيّة هذه. تتمتّع اللدائن بخواصّ تميّزها من المعادن من حيث كونها أخفّ وزناً، وأسهل قصّاً وتشكيلاً. إضافة إلى ذلك، يمكن، أثناء بناء منزل أو مبنى تجاري، أن يصل عامل التمديدات الصحيّة أنابيبَ اللدائن باستعمال مُزاوج.

لقد وُجدَ أنّ مزائج من بوليمير بولي(بيفينيل إيثر سلفون) وبوليمير ثانٍ مصنوع على أساس بيسْفينول A من بولي(آريلين إيثر سلفون)، هي أكثر المواد مُناسبة في تطبيقات التمديدات الصحيّة. يتمتّع المزيج بمُقاومة متميّزة للماء الساخن [112].

6.7. الموردّون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (7-6) الموردّين والعلامات التجاريّة. ويبيّن الجدول (7-7) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (7-6): أمثلة على بوليميرات پولي(آريلين إيثر سلفون) المتوفرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتج
RADEl®	Solvay Advanced Polymers
Edgetek™	PolyOne Corp.
Westlake PES	Westlake Plastics Co.
UTTAP SF 50030 GF	Ovation Polymers Inc.
Thermocomp®	LNP Engineering Plastics Inc
Sumiploy®	Sumitomo Chemical America, Inc.
Sumikaexcel®	Sumitomo Chemical America, Inc.
RTP Compounds ESD	RTP Co.
CoorsTek Neat PES	CoorsTek
Gafone™	Gharda Chemicals Ltd.
Udel®	Solvay Advanced Polymers
Mindel®	Solvay Advanced Polymers
Epispire	Solvay Advanced Polymers

7.7. الأمان

يمكن لبوليميرات PES المنخفضة الوزن الجزيئي، ولراتنجات پولي(سلفون) أن تسبب تهيّجاً للعيون والجلد والجهاز الهضمي.

8.7. الأثر البيئي وإعادة التدوير

في المحلول الممدّد من ثنائي ميثيل أسِتاميد، تُفتَح روابط الإيثر في PES وتتكوّن حلقات ضخمة. تُظهر نتائج التفاعل محتوى خطيّاً من الأوليغوميرات أقلّ من 4 في المئة. ولقد جرى عزل حلقات ضخمة مكوّنة من ثماني حلقات عطريّة أو اثنتي عشرة، أو ست عشرة أو حتى عشرين منها. ومن ناحية أخرى، يمكن أن تمرّ الحلقات الأوليغوميريّة الضخمة بتفاعل بلمرة فاتح للحلقات بوجود مركّب فينوكسيد، وخصوصاً بوادئ

الثيوفينوكسيد، لتعيد توليد بوليميرات ذات وزن جزيئي مرتفع. لذلك يُعتقد أن استرجاع وإعادة تدوير PES أمر ممكن[114,113].

الجدول (7-7): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري / الوصف	المورّد
Aciplex ® غشاء حمض برفلوروسلفونيك [66]	Asahi Chemical Industry
Diaion ® (Series) راتنج تبادل شاردي من نمط حمض السلفونيك المعدّل بـــ 2-ميركابتوإيثيل أمين [14]	Mitsubishi Chemical Industries Ltd.
DYLARK ® بوليمير مشترك من الستيرين وأنهيدريد الماليك [63]	Nova Chemicals S.A. (Arco Chemical Co.)
Flemion ® غشاء تبادل شاردي فلوروبوليميري [66]	Asahi Glass Company
Gore-Select ® غشاء PTFE موسّع بمسامات ميكرويّة (ePTFE)" غشاء موصل للشوارد [66]	W. L. Gore
Lexan ™ بولي (كربونات) [39]	General Electric
Makrolon ® بولي (كربونات) [39]	Bayer AG
Merlon ® بولي (كربونات) [39]	Mobay
Nafion ® PTFE مسلفن لتطبيقات الأغشية [97, 93, 66]	DuPont
Neosepta ® أغشية تبادل شاردي بِرْمفلورة [66]	ASTOM Corp. (Tokuyama Soda Co.)
Paraloid ® مطّاط أكريلات. مُعدّل صدم [39]	Rohm & Haas
Polymist ® (Series) بولي (رباعي فلورو إيثيلين) مساحيق تزليق [41]	Solvay Solexis (Ausimont USA, Inc.)
Radel ® A بولي (إيثر سلفون) [41, 4]	Solvay
Radel ® R بولي (بيفينيل سلفون) [41, 4]	Solvay

الجدول (7-7): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
Udel® Polysulfone بولي (بيسْفينول A سلفون) [100, 39, 4]	Solvay
Ultem® (Series) بولي (إيميد)، ملدّن حراري [63]	General Electric

المراجع

1. M. J. El-Hibri, J. Nazabal, J. I. Equiazabal, and A. Arzak. “Poly(aryl ether sulfone)s.” *Plastics Engineering*: vol. 41, 1997, pp. 893–930.

2. V. L. Rao. “Polyether sulfones.” *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*: C39, 1999, pp. 655–711.

3. E. S. Wilks. “Polymer nomenclature: The controversy between source-based and structure-based representations (a personal perspective).” *Progress in Polymer Science*: vol. 25, no. 1, February 2000, pp. 9–100.

4. M. J. El-Hibri. Ternary poly(biphenyl ether sulfone) resin blends having improved environmental stress cracking resistance. US Patent 6 075 100, assigned to BP Amoco Corporation (Chicago, IL), 13 June 2000.

5. M. Inaba, N. Mine, and M. Mizutani. Method for preparing 4,4’-biphenol. US Patent 5 324 868, assigned to Mitsubishi Petrochemical Company, Ltd. (Tokyo, JP), 28 June 1994.

6. N. Zutty, D. C. Priest, R. A. Clendinning, and A. G. Farnham. Process for preparing polyarylene polyethers. CA Patent 847 963, assigned to Union Carbide Corp, 28 July 1970.

7. S. Savariar. Poly (biphenyl ether sulfone). US Patent 6 228 970, assigned to BP Amoco Corporation (Chicago, IL), 8 May 2001.

8. R. N. Johnson and A. G. Farnham. Polyarylene polyethers. US Patent 4 108 837, assigned to Union Carbide Corporation (New York, NY), 22 August 1978.

9. D. R. Robello, A. Ulman, and E. J. Urankar. “Poly(*p*-phenylene sulfone).” *Macromolecules*: vol. 26, no. 25, December 1993, pp. 6718–6721.

10. T. Yokozawa, T. Taniguchi, Y. Suzuki, and A. Yokoyama. “Chain-growth polycondensation of monomer consisting of two aromatic rings: Synthesis of well-defined poly(ether sulfone) from 4-fluoro-4'-hydroxydiphenyl sulfone.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 40, 2002, pp. 3460–3464.

11. H. R. Kricheldorf, L. Vakhtangishvili, G. Schwarz, G. Schulz, and R.-P. Krüger. “Macrocycles 25. Cyclic poly(ether sulfone)s derived from 4-*tert*-butylcatechol.” *Polymer*: vol. 44, no. 16, July 2003, pp. 4471–4480.

12. H. Weisse, H. Keul, and H. Höcker. “A new route to carboxylated poly(ether sulfone)s: Synthesis and characterization.” *Polymer*: vol. 42, no. 14, June 2001, pp. 5973– 5978.

13. M. Kawahara and T. Kitaura. Method of producing 4,4’-biphenol. US Patent 6 794 548, assigned to Honschu Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, JP), 21 September 2004.

14. M. Iwahara and T. Saruwatari. Process for producing bisphenol a. US Patent 7 129 382, assigned to Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. (Tokyo, JP), 31 October 2006.

15. M. Stumpp, P. Neumann, W. Ruehenback, and M. Bergner. Preparation of bis(4-hydroxyphenyl)sulfone. US Patent 5 059 715, assigned to BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE), 22 October 1991.

16. G. Pabst and J. Kast. Semi-continuous method for producing 4,4’-dihydroxydiphenyl sulfone. US Patent 6 700 020, assigned to BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE), 2 March 2004.

17. M. Stumpp, P. Neumann, and H. Eilingsfeld. Preparation of bis-(4-chlorophenyl) sulfone. US Patent 4 983 773, assigned to BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE), 8 January 1991.

18. P. J. Horner. Production of di-4-chlorophenyl sulphone. GB Patent 1 393 929, assigned to Imperial Chemical Industries Ltd., 14 May 1975.

19. H. R. Kricheldorf. "Aromatic Polyethers." In: H. R. Kricheldorf, O. Nuyken, and G. Swift, eds. *Handbook of Polymer Synthesis*, volume 70 of *Plastics Engineering*. New York: Marcel Dekker, 2005, chap. 7, pp. 427-501.

20. T. Yokozawa and A. Yokoyama. “Chain-growth polycondensation: The living polymerization process in polycondensation.” *Progress in Polymer Science*: vol. 32, no. 1, January 2007, pp. 147–172.

21. R. N. Johnson and A. G. Farnham. Polyarylene polyethers. US Patent 4 175 175, assigned to Union Carbide Corporation (New York, NY), 20 November 1979.

22. R. R. Cooper and D. G. Parker. Preparation of polyarylenesulfone from bis(chloroaryl) sulfone, dihydric phenol and difluorodiphenylsulfone. US Patent 5 239 044, assigned to Imperial Chemical Industries, PLC (Welwyn Garden City, GB2), 24 August 1993.

23. T. H. Schwab. Low color poly(biphenyl ether sulfone) and improved process for the preparation thereof. US Patent 6 593 445, assigned to Solvay Advanced Polymers, LLC (Alpharetta, GA), 15 July 2003.

24. M. Shibata, J. Cao, and R. Yosomiya. "Synthesis and properties of the block copolymers of poly(ether ether ketone) and the poly(aryl ether sulfone) containing biphenylene moiety." *Polymer*: vol. 38, no. 12, June 1997, pp. 3103–3108.

25. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath. "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: Candidates for new proton exchange membranes." *Journal of Membrane Science*: vol. 197, nos. 1-2, March 2002, pp. 231–242.

26. Y. Li, F. Wang, J. Yang, D. Liu, A. Roy, S. Case, J. Lesko, and J. E. Mc-Grath. "Synthesis and characterization of controlled molecular weight disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and their applications to proton exchange membranes." *Polymer*: vol. 47, no. 11, May 2006, pp. 4210–4217.

27. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, and H. A. Smith. "Phenylene sulfide polymers. III. The synthesis of linear polyphenylene sulfide." *Journal of Polymer Science*: vol. 58, no. 166, 1962, pp. 351–367.

28. A. B. Newton and J. B. Rose. "Relative reactivities of the functional groups involved in synthesis of poly(phenylene ether sulphones) from halogenated derivatives of diphenyl sulphone." *Polymer*: vol. 13, no. 10, October 1972, pp. :465– 474.

29. H. Weisse, H. Keul, and H. Höcker. Block copolymers with sulfonated polyether sulfone units. US Patent 6 451 921, assigned to Membrana GmbH (Wuppertal, DE), 17 September 2002.

30. A. Ben-Haida, H. M. Colquhoun, P. Hodge, and J. L. Stanford. "A novel approach to processing high-performance polymers that exploits entropically driven ring-opening polymerization." *Macromolecular Rapid Communications*: vol. 26, 2005, pp. 1377–1382.

31. V. Jansons and H. C. Gors. Preparation of aromatic ketone-sulfone copolymers. US Patent 4 593 086, assigned to Raychem Corporation (Menlo Park, CA), 3 June 1986.

32. W. R. Darnell and W. J. Jackson, Jr. Process for the preparation of polyketone and poly(ketone-sulfone) polymers. US Patent 4 861 856, assigned to Eastman Kodak Company (Rochester, NY), 29 August 1989.

33. S.-J. Liu, Y.-M. Niu, X.-L. Zhu, G.-B. Wang, and Z.-H. Jiang. “Synthesis and properties of poly(aryl ether ketone) copolymers containing 2,7-naphthalene moieties.” *Chemical Research in Chinese Universities*: vol. 22, no. 1, January 2006, pp. 114–117.

34. J. J. F. Kuˇcera. “Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: Areview.” *Polymer Engineering and Science*: vol. 38, no. 5, May 1998, pp. 783–792.

35. Z. Wang, X. Li, C. Zhao, H. Ni, and H. Na. “Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether ketone ketone sulfone) membranes for application in proton exchange membrane fuel cells.” *Journal of Power Sources*: vol. 160, no. 2, October 2006, pp. 969–976, October 2006.

36. G. S. Gohil, R. K. Nagarale, V. V. Binsu, and V. K. Shahi. “Preparation and characterization of monovalent cation selective sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether sulfone) composite membranes.” *Journal of Colloid and Interface Science*: vol. 298, no. 2, June 2006, pp. 845–853.

37. X. Zhang, S. Liu, L. Liu, and J. Yin. “Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone)-b-polybutadiene for proton exchange membrane.” *Polymer*: vol. 46, no. 6, February 2005, pp.1719–1723.

38. B. L. Dickinson, M. J. El-Hibri, and M. E. Sauers. Poly(aryl ether sulfone) compositions comprising poly(phenylene ether sulfone). US Patent 5 174 958, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 29 December 1992.

39. M. J. El-Hibri. High impact strength polysulfones. US Patent 6 124 399, assigned to Bz Amoco Corporation (Chicago, IL), 26 September 2000.

40. H. Scheckenbach, A. Schleicher, and J. Kulpe. Mixtures of polyarylene sulfones with polyarylene sulfoxides and polyarylene sulfides. US Patent 5 780 561, assigned to Hoechst Aktiengesellschaft (DE), 14 July 1998.

41. W. E. Kelly, L. J. Male, and G. C. Plithides. Flame retardant thermoplastic compositions. US Patent 5 916 958, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 29 June 1999.

42. Y. Satake, S. Yamamoto, T. Kaneko, M. Tada, T. Kashiwadate, Y. Mizuno, H. Endo, T. Katto, and Y. Shiiki. Polyarylene thioether block copolymer and its production. JP Patent 2 225 527, assigned to Kureha Chemical Ind Co. Ltd, 7 September 1990.

43. Y. Kawakami and Z. Shiiki. Production process for aromatic thioether ketone/thioether sulfone copolymers. US Patent 5 484 876, assigned to Kureha Kagaku Kogyo K.K. (Tokyo, JP), 16 January 1996.

44. S. Bagrodia, D. R. Fagerburg, J. J. Watkins, and P. B. Lawrence. Blends of copoly(arylene sulfide) and poly(aryl sulfone). US Patent 5 276 111, assigned to Eastman Kodak Company (Rochester, NY), 4 January 1994.

45. R. L. Bobsein, M. L. Stone, and J. F. Geibel. Reinforced plastic comprising poly(arylene sulfide sulfone) polymer containing ether groups matrix. US Patent 5 024 876, assigned to Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK), 18 June 1991.

46. T. Sakane, T. Kato, and K. Ogawara. Production of poly(arylene sulfide sulfone) with excess water to alkali metal sulfide. US Patent 5 093 467, assigned to Tosoh Corporation (Yamaguchi, JP), 3 March 1992.

47. G. Di Pasquale and A. Recca. “Synthesis and characterization of metalinked polyamides containing sulfone, ether and ketone linkages.” *Polymer*: vol. 39, no. 4, February 1998, pp. 949–952.

48. M. R. Bellomo, G. Di Pasquale, A. La Rosa, A. Pollicino, and G. Siracusa. “New aromatic polyamide materials containing sulfone, ether and ketone linkages.” *Polymer*: vol. 37, no. 13, June 1996, pp. 2877–2881.

49. P. Himmelberg and E. Fossum. “Development of an efficient route to hyperbranched poly(arylene ether sulfone)s.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 43, 2005, pp. 3178–3187.

50. Y. Chang, Y. C. Kwon, K. Park, and C. Kim. “Hyperbranched poly(ether sulfone) with 1,3,5-*s*-triazine moiety.” *Korean Polymer Journal*: vol. 8, 2000, pp. 142–146.

51. K. Matsumoto and M. Ueda. “Synthesis of hyperbranched aromatic poly(ether sulfone) with sulfonyl chloride terminal groups.” *Chemistry Letters*: vol. 35, 2006, pp. 1196–1197.

52. J. Charkoudian. Compositions of a copolymer including a sulfone polymer. US Patent 5 883 150, assigned to Millipore Corporation (Bedford, MA), 16 March 1999.

53. D. H. R. Barton and G. Kretzschmar. “Radical chemistry of thiohydroxamic acid esters.” *Tetrahedron Letters*: vol. 24, no. 52, 1983, pp. 5889–5892.

54. D. H. R. Barton, D. Bridon, I. Fernandaz-Picot, and S. Z. Zard. “The invention of radical reactions: Part XV. Some mechanistic aspects of the decarboxylative rearrangement of thiohydroxamic esters.” *Tetrahedron Letters*: vol. 43, no. 12, 1987, pp. 2733–2740.

55. W. H. Daly and T. S. Evenson. “Grafting of vinyl polymers to carboxylated poly(arylene ether sulfone) utilizing barton ester intermediates and nitroxide mediation.” *Polymer*: vol. 41, no. 13, June 2000, pp. 5063–5071.

56. A. Ayambem, S. J. Mecham, Y. Sun, T. E. Glass, and J. E. McGrath. "Endgroup substituent effects on the rate/extent of network formation and adhesion for phenylethynyl-terminated poly(arylene ether sulfone) oligomers." *Polymer*: vol. 41, no. 13, June 2000, pp. 5109–5124.

57. D. Macocinschi, A. Grigoriu, and D. Filip. "Aromatic polysulfones for flame retardancy." *European Polymer Journa*l: vol. 38, no. 5, May 2002, pp. 1025–1031.

58. P. Almen and I. Ericsson. "Studies of the thermal degradation of polysulfones by filament-pulse pyrolysis–gas chromatography." *Polymer Degradation and Stability*: vol. 50, no. 2, 1995, pp. 223–228.

59. L.-H. Perng. "Comparison of thermal degradation characteristics of poly(arylene sulfone)s using thermogravimetric analysis/mass spectrometry." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 81, 2001, pp. 2387–2398.

60. Anonymous. Chemical compatibility of sulfone polymers. Technical Bulletin G-50414, Solvay Advanced Polymers, Alpharetta, Georgia, 2006. [electronic] <http://www.solvayadvancedpolymers.com/static/ wma/pdf/6/3/ 8/2/ChemResTB.pdf>.

61. Anonymous. Effects of chlorinated water on plastic-based water delivery systems. Technical Bulletin G-50177, Solvay Advanced Polymers, Alpharetta, Georgia, 2002. [electronic] <http://www.solvayadvancedpolymers.com/static/wma/pdf/2/4/ 7/ECWPBWDS.pdf>.

62. Anonymous. Electrical properties for radel® r polyphenylsulfone. Technical Bulletin MD-50135, Solvay Advanced Polymers, Alpharetta, Georgia, 2002. [electronic] <http://www.solvayadvancedpolymers.com/ static/wma/pdf/2/3/ 8/RR_Elec_Prop.pdf>.

63. L. A. McKenna. Stain resistant cookware from blends comprising an interpolymer of an unsaturated dicarboxylic acid compound. US Patent 4 772 653, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 20 September 1988.

64. U. Eichenauer, E. Neufeld, A. Ludwig, T. Sauer, and A. Ulzhöfer. Production of polyarylene-ether-sulfone useful for coating, especially to produce sliding surface. DE Patent 19 816 955, assigned to Basf AG (DE), 21 October 1999.

65. M. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2^{nd} ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 1996.

66. M. Rikukawa and K. Sanui. "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers." *Progress in Polymer Science*: vol. 25, no. 10, December 2000, pp. 1463– 1502.

67. X. Jian, Y. Dai, G. He, and G. Chen. “Preparation of UF and NF poly (phthalazine ether sulfone ketone) membranes for high temperature application.” *Journal of Membrane Science*: vol. 161, nos. 1-2, August 1999, pp. 185–191.

68. Y. Su, X. Jian, S. Zhang, and C. Yan. “Preparation of novel PPES-B UF membrane with good thermal stability: The effect of additives on membrane performance and cross-section morphology.” *Journal of Membrane Science*: vol. 271, nos. 1-2, March 2006, pp. 205– 214.

69. Y. Dai, X. Jian, S. Zhang, and M. D. Guiver. “Thermostable ultrafiltration and nanofiltration membranes from sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone).” *Journal of Membrane Science*: vol. 188, no. 2, July 2001, pp. 195–203.

70. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, X. Jian, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine. “Sulfonation of poly(phthalazinones) with fuming sulfuric acid mixtures for proton exchange membrane materials.” *Journal of Membrane Science*: vol. 227, nos. 1-2, December 2003, pp. 39–50,.

71. M. Wang, L.-G. Wu, X.-C. Zheng, J.-X. Mo, and C.-J. Gao. “Surface modification of phenolphthalein poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by blending with acrylonitrile-based copolymer containing ionic groups for imparting surface electrical properties.” *Journal of Colloid and Interface Science:* vol. 300, no. 1, August 2006, pp. 286–292,

72. M.-L. Luo, J.-Q. Zhao, W. Tang, and C.-S. Pu. “Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO2 nanoparticles.” *Applied Surface Science*: vol. 249, nos. 1-4, August 2005, pp. 76–84.

73. B. Kaeselev, P. Kingshott, and G. Jonsson. “Influence of the surface structure on the filtration performance of UV-modified PES membranes.” *Desalination*: vol. 146, nos. 1-3, September 2002, pp. 265–271.

74. J. Pieracci, J. V. Crivello, and G. Belfort. “Increasing membrane permeability of UV-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes.” *Journal of Membrane Science*: vol. 202, nos. 1-2, June 2002, pp. 1–16.

75. G. Belfort, J. V. Crivello, and J. Pieracci. UV-assisted grafting of PES and PSF membranes. US Patent 6 852 769, assigned to Rensselaer Polytechnic Institute (Troy, NY), 8 February 2005.

76. X. Wei, R. Wang, Z. Li, and A. G. Fane. “Development of a novel electrophoresis-UV grafting technique to modify PES UF membranes used for NOM removal.” *Journal of Membrane Science*: vol. 273, nos. 1-2, March 2006, pp. 47–57.

77. M. Taniguchi and G. Belfort. “Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: Varying monomer type.” *Journal of Membrane Science*: vol. 231, nos. 1-2, March 2004, pp. 147–157.

78. M. Taniguchi, J. E. Kilduff, and G. Belfort. “Low fouling synthetic membranes by UV-assisted graft polymerization: Monomer selection to mitigate fouling by natural organic matter.” *Journal of Membrane Science*: vol. 222, nos. 1-2, September 2003, pp. 59–70.

79. Y. Yang, D. Yang, S. Zhang, J. Wang, and X. Jian. “Preparation and characterization of poly(phthalazinone ether sulfone ketone) hollow fiber ultra-filtration membranes with excellent thermal stability.” *Journal of Membrane Science*: vol. 280, nos. 1-2, September 2006, pp. 957–968.

80. Y. Yang, X. Jian, D. Yang, S. Zhang, and L. Zou. “Poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK) hollow fiber asymmetric nanofiltration membranes: Preparation, morphologies and properties.” *Journal of Membrane Science:* vol. 270, nos.1-2, February 2006, pp. 1–12.

81. B. Shi, Y. Wu, and J. Liu. “Vapor permeation separation of MeO-H/MTBE through polyimide/sulfonated poly(ether-sulfone) hollow-fiber membranes.” *Desalination*: vol. 161, no. 1, February 2004, pp. 59–66.

82. B. Zhang, T. Wang, S. Zhang, J. Qiu, and X. Jian. “Preparation and characterization of carbon membranes made from poly(phthalazinone ether sulfone ketone).” *Carbon*: vol. 44, no. 13, November 2006, pp 2764–2769.

83. W. T. Grubb. “Ionic migration in ion-exchange membranes.” *Journal of Physical Chemistry:* vol. 63, Jaunary 1959, pp. 55–58.

84. H. A. Every, M. A. Hickner, J. E. McGrath, and T. A. Zawodzinski, Jr. Nafion versus sulfonated poly(arylene ether sulfone)s. A comparison of the methanol diffusion behavior. In: *Fuel Cells from Materials to Systems*, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 2003. 203rd Meeting of the the Electrochemical Society, Paris.

85. S. Wang and J. E. McGrath. "Synthesis of poly(arylene ether)s.: In: M. Rogers and T. E. Long, eds., *Synthetic Methods in Step-growth Polymers*. New York: Wiley, 2003, chap. 6, pp. 327-374.

86. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, X. Jian, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine. “Direct copolymerization of sulfonated poly(phthalazinone arylene ether)s for proton-exchange-membrane materials.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 41, 2003, pp. 2731–2742.

87. X. Li, C. Zhao, H. Lu, Z. Wang, and H. Na. “Direct synthesis of sulfonated poly(ether ether ketone ketone)s (SPEEKKs) proton exchange membranes for fuel cell application.” *Polymer*: vol. 46, no. 15, July 2005, pp. 5820–5827.

88. M. L. Hill, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath. “Zirconium hydrogen phosphate/disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for proton exchange membrane fuel cells.” *Journal of Membrane Science:* vol. 283, nos. 1-2, October 2006, pp. 102–108.

89. G. M. Anilkumar, S. Nakazawa, T. Okubo, and T. Yamaguchi. “Proton conducting phosphated zirconia-sulfonated polyether sulfone nanohybrid electrolyte for low humidity, wide-temperature PEMFC operation.” *Electrochemistry Communications*: vol. 8, no. 1, January 2006, pp. 133–136.

90. Y. Su, X. Jian, S. Zhang, and G. Wang. “Preparation and characterization of quaternized poly(phthalazinone ether sulfone ketone) NF membranes.” *Journal of Membrane Science:* vol. 241, no. 2, October 2004, pp. 225–233.

91. M. Li, H. Zhang, and Z.-G. Shao. “Quaternized poly(phthalazinone ether sulfone ketone) membrane doped with H3PO4 for high-temperature PEMFC operation.” *Electrochemical and Solid-State Letters*: vol. 9, 2006, A60–A63.

92. H.-J. Kim, N. N. Krishnan, S.-Y. Lee, S. Y. Hwang, D. Kim, K. J. Jeong, J. K. Lee, E. Cho, J. Lee, and J. Han. “Sulfonated poly(ether sulfone) for universal polymer electrolyte fuel cell operations.” *Journal of Power Sources*: vol. 160, no. 1, September 2006, pp. 353–358.

93. A. J. Curello, F. Fairbanks, and C. Loonis. Fuel gauge for fuel cartridges. US Patent 7 117 732, assigned to Societe BIC (Clichy Cedex, FR), 10 October 2006.

94. Y. S. Kim, B. Einsla, M. Sankir, W. Harrison, and B. S. Pivovar. “Structureproperty-performance relationships of sulfonated poly(arylene ether sulfone)s as a polymer electrolyte for fuel cell applications.” *Polymer*: vol. 47, no. 11, May 2006, pp. 4026-4035.

95. Y. S. Kim, L. Dong, M. A. Hickner, B. S. Pivovar, and J. E. McGrath. “Processing induced morphological development in hydrated sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer membranes.” *Polymer*: vol. 44, no. 19, September 2003, pp. 5729– 5736.

96. W. Cui. Polymer blend membranes for use in fuel cells. US Patent 6 869 980, assigned to Celanese Ventures GmbH (DE), 22 March 2005.

97. H.-L. Wu, C.-C. M. Ma, F.-Y. Liu, C.-Y. Chen, S.-J. Lee, and C.-L. Chiang. “Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/ sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes.” *European Polymer Journal*: vol. 42, no. 7, July 2006, pp. 1688–1695.

98. D. S. Kim, K. H. Shin, H. B. Park, Y. S. Chung, S. Y. Nam, and Y. M. Lee. “Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers containing carboxyl groups for direct methanol fuel cells.” *Journal of Membrane Science:* vol. 278, nos. 1-2, July 2006, pp. 428–436.

99. H. Kuwahara, T. Kawaguchi, S. Ohmori, and S. Matsumura. Application of sulfone, ketone and ester containing polyalkyl ether units to medical materials. US Patent 5 969 082, assigned to Teijin Limited (Osaka, JP), 19 October 1999.

100. C. J. Buck. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) polymers as dental plaque barriers. US Patent 4 360 513, assigned to Johnson & Johnson Products, Inc. (New Brunswick, NJ), 23 November 1982.

101. R. Bhattacharya, T. N. Phaniraj, and D. Shailaja. “Polysulfone and polyvinyl pyrrolidone blend membranes with reverse phase morphology as controlled release systems: Experimental and theoretical studies.” *Journal of Membrane Science:* vol. 227, nos. 1-2, December 2003. pp. 23–37.

102. D. Segev. Nucleic acid derivatives. US Patent 7 034 131, assigned to Bio-Rad Laboratories Inc. (Hercules, CA), 25 April 2006.

103. D. Segev. Poly(ether-thioether), poly(ether-sulfoxide) and poly(ether- sulfone) nucleic acids. WO Patent 0 116 365, assigned to Bio Rad Laboratories (US); Segev David (IL), 8 March 2001.

104. J.-P. Kim, J.-W. Kang, J.-J. Kim, and J.-S. Lee. “Fluorinated poly(arylene ether sulfone)s for polymeric optical waveguide devices.” *Polymer*: vol. 44, no. 15, July 2003, pp. 4189-4195.

105. J. S. Lee, J. J. Kim, J. P. Kim, J. W. Kang, and W. Y. Lee. Poly (arylene ether sulfide) and poly (arylene ether sulfone) for optical device and method for preparing the same. US Patent 6 512 076, assigned to Kwangju Institute of Science and Technology (Kwangju, KR), 28 January 2003.

106. J.-W. Kang, J.-P. Kim, J.-S. Lee, and J.-J. Kim. “Structure-property relationship of fluorinated co-poly(arylene ether sulfide)s and co-poly(arylene ether sulfone)s for low-loss and low-birefringence waveguide devices.” *Journal of Lightwave Technology*: vol. 23, 2005, pp. 64–373.

107. Y. Qi, C. L. Callender, J. Jiang, T. Norsten, M. Day, and J. Ding. Cross-linkable highly fluorinated poly(arylene ethers) for optical waveguide applications. CA Patent 2 507 981, assigned to National Research Council (CA), 19 November 2005.

108. J. Ding, F. Liu, M. Zhou, M. Li, M. Day, and P. Vuillaume. Techniques for the preparation of highly fluorinated polyethers. WO Patent 03 099 907, assigned to National Research Council (CA), 4 December 2003.

109. Y. Qi, J. Jiang, C. L. Callender, J. Ding, and M. Day. “Cross-linkable highly fluorinated polymers with tunable refractive index.” *Materials Research Society Symp. Proc.*: vol. 888, 2006, pp. 263–268.

110. J. Ding, Y. Qi, M. Day, J. Jiang, and C. L. Callender. “A low temperature polycondensation for the preparation of highly fluorinated poly(arylene ether sulfone)s containing crosslinkable pentafluorostyrene moieties.” *Macromolecular Chemistry and Physics*: vol. 206, 2005, pp. 2396–2407.

111. Y. Qi, J. Ding, M. Day, J. Jiang, and C. L. Callender. “Cross-linkable highly fluorinated poly(arylene ether ketones/sulfones) for optical waveguiding applications.” *Chemistry of Materials*: vol. 17, 2005, pp. 676–682.

112. M. J. El-Hibri and B. L. Dickinson. Plumbing articles from poly(aryl ether sulfones). US Patent 6 329 493, assigned to BP Corporation North America Inc. (Chicago, IL), 11 December 2001.

113. H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, P. Hodge, A. Ben-Haida, D. J. Williams, and Baxter. “Ring-chain interconversion in high-performance polymer systems. 1. [poly(oxy-4,4’-biphenyleneoxy-1,4-phenylenesulfonyl-1,4- phenylene)] (Radel-R).” *Macromolecules*: vol. 35, 2002, pp. 6875–6882.

114. H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, A. Ben-Haida, and P. Hodge. “Ring-chain interconversion in high-performance polymer systems. 2. ring-opening polymerization-copolyetherification in the synthesis of aromatic poly(ether sulfones).” *Macromolecules*: vol. 36, 2003, pp. 3775–3778.

8

بوليميرات (آريلين إيثر نتريل)

لقد جرى وصف سيرورات تصنيع بوليميرات پولي(آريلين إيثر نتريل) (PEN) منذ السبعينيات من القرن الماضي[1]، إلاّ أنّ الإنتاج التجاري يعود إلى عام 1986 من قبل شركة إيديمتسو (Idemitsu) [2]. تنتمي بوليميرات PEN إلى البوليميرات العالية الأداء، نصف المتبلّرة، المتلدّنة حرارياً والتي تتمتّع بدرجة انصهار مرتفعة، وخواص ميكانيكيّة ممتازة، ومقاومة كيميائيّة عالية.

أساساً، يمتلك بوليمير PEN البنية المبيّنة في الشكل (8-1)[3]. يُطلق على هذا البوليمير أيضاً اسم پولي(سيانو آريل إيثر). بالطبع لا يمكن لزمرة النتريل أن تكوّن السلسلة الرئيسيّة ولكنها زمرة سلسلة جانبيّة. ولقد جرى استعراض طرائق اصطناع بوليميرات PEN وخواصّها في الأدبيات[2].

1.8. المونوميرات

يلخّص الجدول (8-1) والشكلان (8-2) و(8-3) المونوميرات في حالة بوليميرات PEN. تُستعمل مونوميرات اثنانيّة الوظيفة لبناء السلسلة البوليميريّة، في حين تُستعمل المونوميرات الوحيدة الوظيفة للتحكّم بالوزن الجزيئي للسلسلة البوليميريّة.

C≡N

O O

الشكل (8-1): پولي(آريلين إيثر نتريل)

الجدول (8-1): المونوميرات في حالة بولي (آريلين إيثر نتريل)

مونومير النتريل	ملاحظات
2،6-ثنائي كلوروبنزونتريل	الشائع الاستعمال [4]
خماسي كلوروبنزونتريل	بوليمرات متشعّبة [5]
خماسي فلوروبنزونتريل	النوع الغشائي [6]
4-فينوكسي -2،3،5،6-رباعي فلوروبنزونتريل	النوع الغشائي [7]
2-فلوروبنزونتريل	موقف السلسلة [8]
مونومير الهيدروكسي	**ملاحظات**
ريزورسينول	شائع
هيدروكينون	شائع
بيفينول	شائع
2،7-ثنائي هيدروكسي نفتالين	يزيد T_g [4]
بيسْفينول A	شائع [1]
4،4′-(سداسي فلوروإيزوبروبيليدين)ثنائي فينول	أغشية [9]
9،9-بيس -(4- هيدروكسي فينيل)-فلورين	7
فينول فتالئين	7
4،4′-ثنائي هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون	
مركّبات السبيروديلاكتام المُستبدل فيها هيدروكسي آريل. مثل 1،6-ثنائي (4- هيدروكسي فينيل)-1،6-ديازاسبيرو [4.4]نونان -2،7-ديون	يزيد T_g [10]
2،2-بيس -(4- هيدروكسي فينيل)-1،1،1،3،3،3-سداسي فلوروبروبان	النوع الغشائي [7]
p-فينيل فينول	موقف السلسلة [8]

1.1.8. مركّبات بنزونتريل المُهَلْجنة

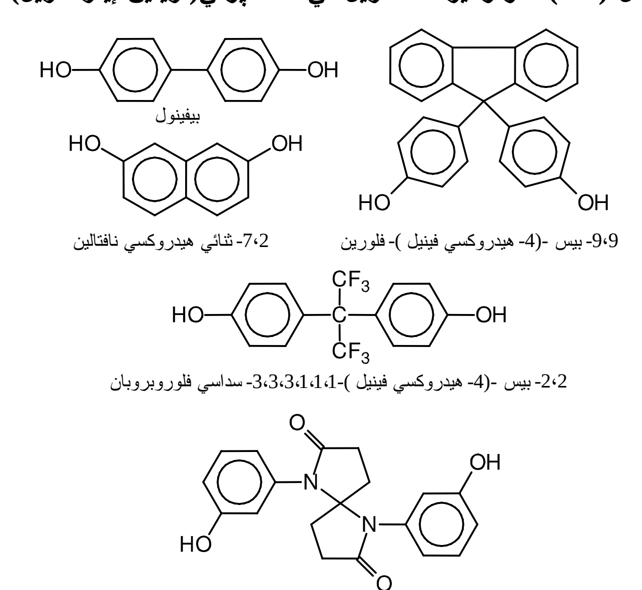
إنّ 2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل أكثر تفاعليّة من 2،6-ثنائي كلوروبنزونتريل. وبوجه خاصّ تُحسّن المونوميرات المُفلْوَرَة عمليّة صب الأغشية، بسبب ازدياد في الانحلاليّة.

6،2- ثنائي كلوروبنزونتريل

خماسي كلوروبنزونتريل

4- فينوكسي -2،3،5،6- رباعي فلوروبنزونتريل

الشكل (8-2): مونوميرات النتريل في حالة پولي(آريلين إيثر نتريل)



6،1- ثنائي (3- هيدروكسي فينيل)-1،6- ديازاسبيرو [4.4]- نونان -2،7- ديون

الشكل (8-3): مونوميرات الهيدروكسي في حالة پولي(آريلين إيثر نتريل)

1.1.1.8. 6،2-ثنائي كلوروبنزونتريل

يُنتَج 6،2-ثنائي كلوروبنزونتريل بالأكسدة بالأمونيوم باستعمال أوكسيد الڤاناديوم-موليبدن محفّزاً[11]. درجة حرارة التفاعل هي حوالى 360°C، مع زمن تماس لغاز التفاعل مع المحفّز حوالى 7.5 ثانية. وهو يستعمل بصفته مادّة أوّليّة للمبيدات الحشرية ومبيدات الأعشاب الضارّة، وذلك إلى جانب استعماله في البوليميرات.

2.1.1.8. 2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل

يُحضّر 2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل بتفاعل 2،6-ثنائي كلوروبنزونتريل مع فلوريد البوتاسيوم بوجود مُذيب مثل ثنائي ميثيل سلفوكسيد وسلفولان عند 180°C لعدّة ساعات.

في سيرورات صنع 2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل التي لا تتضمّن مُذيباً، يُفاعل 2،6-ثنائي كلوروبنزونتريل مع فلوريد معدن قلوي لامائي بقدرٍ كافٍ عند 225°C [12]. في هذه المرحلة يتكوّن لدينا مزيج من 2-كلورو-6-فلوروبنزونتريل، و2،6-ثنائي فلورو بنزونتريل، و2،6-ثنائي كلوروبنزونتريل غير المتفاعل. ثُم يُعزل 2،6-ثنائي فلوروبنزو نتريل، ويُغذّى المفاعل ببقيّة المنتجات تغذية راجعة. وتستعمل إيثرات تاجية بصفتها مُحفّزات.

هناك طريق أخرى للحصول على 2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل تقوم على فَلْوَرَة 2،3،6-ثلاثي كلوروبنزونتريل في مرحلة أولى للحصول على 3-كلورو-2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل. ثُم يُهدرج 3-كلورو-2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل في مرحلة ثانية للحصول على المنتج النهائي[13]. أمّا مادّة البدء 2،3،6-ثلاثي كلوروبنزونتريل فيمكن اشتقاقها من حمض p-تولوين سلفونيك بغاية السهولة.

3.1.1.8. خماسي كلوروبنزونتريل وخماسي فلوروبنزونتريل

يجري الحصول على خماسي كلوروبنزونتريل بالكلورة في الطور الغازي لبنزونتريل باستعمال معادن انتقاليّة على الكربون النشيط[15,14]. ويمكن اصطناع خماسي فلوروبنزو نتريل من خماسي كلوروبنزونتريل باستعمال عامل فَلورة لتفاعل تبادل هالوجينات في البنزونتريل[16]. يغلي فلوروبنزونتريل عند نقطة غليان قدرها 162°C، وهي أقلّ بكثير من نقطة غليان البنزونتريل (191°C) ومن نقطة غليان خماسي كلوروبنزونتريل. لذلك يمكن بسهولة تقطير المنتج. إنّ فلوريد البوتاسيوم الجاف عاملُ فَلورة مناسب[17]. وقد تظهر الحاجة إلى شروط تفاعل قاسية.

2.1.8. مركّبات الهيدروكسي العطريّة

إنّ اصطناع مُعظم مركّبات الهيدروكسي العطريّة الواردة في الجدول (8-1) معروفٌ جيداً. سنناقش تفصيلاً فقط بعضاً من أقلها شيوعاً.

يُحضّر الهيدروكينون (HQ) بأكسدة الفينول. ويُحضّر الريزورسينول بأكسدة m-ثنائي إيزوبروبيل بنزين. ويُحضّر البيفينول بالدَيْمَرة المؤكسِدة لمركّب 2،6-ثنائي- ترت-بوتيل فينول يلي ذلك إزالة للبوتيل[18]. يُحضّر 4،4′-ثنائي هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون بتفاعل الفينول مع حمض الكبريت. ويجري الحصول على الفينول فتالئين من أنهيدريد الفتاليك والفينول بوجود راتنجات تبادل كاتيونات حمضيّة ومركّبات الآريل فوسفيت.

1.2.1.8. 9،9-بيس -(4- هيدروكسي فينيل)-فلورين

يُصطنع 9،9-بيس -(4-هيدروكسي فينيل)-فلورين تجاريّاً بتفاعل الفينول مع 9-فلورينون، بأسلوب اصطناع البيسْفينول A نفسه[19]. ويستعمل كلوريد الهيدروجين أو حمض 3-ميركابتوبروبيونيك أو حمض ميثان سلفونيك بصفته مُحفّزاً. يجري تفاعل تكاثف الفلورينون والفينول بوجود كلوريد الهيدروجين الغازي بسرعة كافية حتىّ عند $30^{o}C$ [20]. ويمكن الحصول على مونومير عالي النقاء باتباع سيرورة تنقية في مرحلتين[21]. في المرحلة الأولى يُقَطّر 9،9-بيس -(4-هيدروكسي فينيل)-فلورين الخام تقطيراً مرتداً في الأسيتونتريل وتُعاد بلورته. وفي المرحلة الثانية، تجري بلورة المُنتج من مزيج تولوين\إيزو بروبانول.

2.2.1.8. مركّبات السبيروديلاكتام

يُحضّر 1،6-ثنائي (4-هيدروكسي فينيل)-1،6-ديازا سبيرو [4.4]نونان -2،7-ديون من 1،6-ثنائي أوكساسبيرو [4.4]نونان -2،7-ديون و p-أمينوفينول، وبوجهٍ أساسيٍّ أكثر، من تفاعل p-أمينوفينول وحمض 4-أوكسوهيبتان ثنائي أويك[22]. يبين الشكل (8-4) مخطّط التفاعل.

عندما تُستعمل مركّبات 1،6-ديازا[4.4]سبيروديلاكتام ذات زمر أوكسي آريل بصفتها مركّبات ثنائي الهيدروكسي، تتكوّن بوليميرات ذات درجات انتقال زجاجي مرتفعة. فمثلاً يُبدي بوليميرٌ مصنوعٌ من 1،6-ثنائي(3-هيدروكسي فينيل)-1،6-ديازاسبيرو[4.4]نونان-2،7-ديون و 2،6-ثنائي كلوروبنزونتريل درجة انتقال زجاجي قدرها 254°C [10].

عموماً تتمتّع البوليميرات التي تحتوي على بنية سبيروديلاكتام في سلسلتها الرئيسيّة باستقرار حراري جيّد، ودرجات حرارة انتقال زجاجي مرتفعة نسبيّاً. إضافة إلى PEN، فلقد جرى اصطناع وتوصيف عدد من بوليميرات بولي (إيثر) الأخرى[23]. تنحلّ هذه البوليميرات في العديد من المذيبات العضويّة، وتكوّن أغشية مرنة وصافية.

الشكل (8-4): اصطناع 1،6-ثنائي(4-هيدروكسي فينيل)-1،6-ديازاسبيرو [4.4]نونان-2،7-ديون [22]

2.8. البلمرة والتصنيع

كما هي حال بوليميرات بولي (إيثر كيتون) (PEK)، يجري تحضير بوليميرات PEN إمّا وفق الطريق النيوكليوفيلي أو وفق الطريق الإلكتروفيلي.

1.2.8. الطريق الإلكتروفيلي

لقد جرى تحضير بوليميرات PEK مغطّاة النهايات بوظائف نتريل باستعمال بلمرة فريدل-كرافتس[24]. فمثلا تجري مُفاعلة m-هكزافينيل إيثر مع كلوريد p-سيانوبنزويل بوجود $AlCl_3$ بصفته مُحفّزاً في 1،2-ثنائي كلوروإيثان الجاف ليتكوّن أوليغومير ذو نهاية مغطّاة بالنتريل[25]. وفي دراسة أخرى، جرى استعمال كلوريد 5-سيانوإيزوفتالويل بصفته مونوميراً مشاركاً محتوياً على النتريل في بلمرة فريدل-كرافتس[26].

في بلمرة فريدل-كرافتس، لا يحتاج مركّب النتريل أن يحمل بالضرورة وظيفة كلورية، إذا كان هناك مركّب عطري كلوري آخر. ولقد جرت بالفعل بلمرة فريدل-كرافتس باستعمال 2،6-ثنائي فينوكسي بنزونتريل بصفته مركّب نتريلٍ مع المونوميرات المشتركة المبيّنة في الشكل (8-5) [27].

يمكن تشبيك الراتنجات بالتسخين مع محفّزات فريدل-كرافتس. من المفترض أنّ زمر النتريل تكوّن مركّبات تريازين بالتسخين. التشبيك ممكن حتّى بدون محفّزات فريدل-كرافتس، ولكن يتقدّم التفاعل عندئذ ببطء. المقصود من هذه المواد استعمالها في راتنجات الترقيق[25].

2.2.8. الطريق النيوكليوفيلي

يبدو أنّ الطريق النيوكليوفيلي هو الطريق المفضّل في السيرورات الصناعيّة. تُحضّر البوليميرات من ثنائي كلوروبنزونتريل، وديولات عطريّة مثل الريزورسينول، أو HQ، أوالبيفينول. يتقدّم التفاعل في مذيبات قطبيّة باستعمال أساس بصفته محفّزاً[3].

فمثلاً لقد جرى تكثيف 2،6-ثنائي كلوروبنزونتريل مع مزيج من 2،7-ثنائي هيدروكسي نفتالين والهيدروكينون، مع فائض ستوكيومتري طفيف لمركّب الهيدروكسي، عند درجات حرارة 160-190°C في جوّ خامل. يُستعمل كربونات البوتاسيوم بصفته مُحفّزاً، ويُستعمل مزيج من السلفولان والتولوين بصفته مذيباً[4].

يمكن بلوغ درجات حرارة تكاثف أعلى باستعمال المذيب 1،3-ثنائي ميثيل إيميدازوليدينون[8]. ونحصل في الوقت نفسه على أوزان جزيئيّة أعلى، لذلك يُعتبر المذيب

1،3-ثنائي ميثيل إيميدازوليدينون مفضّلاً. تؤدّي مركّبات النتريل الوحيدة التكافؤ، مثل 2-فلوروبنزونتريل، دور عامل تنظيم الوزن الجزيئي[8].

2،6- ثنائي فينوكسي بنزونتريل

بنزوفورو [b-3,2]بنزوفوران -2،9- ثنائي كاربونيل ثنائي كلوريد

4,1- بيس (p- فينوكسي بنزويل) بنزين

4,1- بيس (p- فينوكسي بنزويل) بنزين

1,1´- بيس (p- فينوكسي بنزويل)[2.2]ميتاسيكلوفان

الشكل (8-5): مونوميرات لبلمرة فريدل-كرافتس[27]

1.2.2.8. الأوليغوميرات الحلقيّة

في سيرورات القولبة، بدلاً من صهر البوليميرات النهائيّة، يمكن تكوينها أثناء القولبة في سيرورة تفاعليّة. ولكن عندما تكون السيرورةُ التفاعليّةُ تفاعلَ تكاثف، تتكوّن أثناء حدوثها نواتج جانبيّة ذات أوزان جزيئيّة منخفضة. إلا أنّ استعمال أوليغوميرات حلقيّة

طليعيّة، تفتح الحلقة عند التسخين بوجود مُحفّز في القالب، يمنع تكوّن النواتج الجانبيّة. وهكذا لا تعود هناك نواتج أخرى يجب إزالتها. تُبدي أوليغوميرات پولي (آريل إيثر) لزوجات صهارة منخفضة.

لقد جرى وصف طريقة عامّة لتحضير أوليغوميرات حلقيّة[28]. ولقد وُصِفتْ عدّة أنواع من أوليغوميرات پولي (آريل إيثر) الحلقيّة، بما في ذلك تحضير أوليغومير PEN حلقي. ما يُحبّذ تكوّن الحلقات هو إجراء تفاعل البلمرة في وسط مُمدَّد خامل. لمزيج المذيب من N-ميثيل-2-بيروليدين (NMP) والتولوين مع كربونات البوتاسيوم مُحفّزاً، الذي يُعاد ضخّه، تضاف باستمرار محاليل منفصلة من مونوميرات الريزورسينول و 2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل في NMP، بواسطة مضخّات حقن[28]. وهكذا فإنّ المكونات هي نفسها التي تُستعمل في تحضير الأنواع ذات الوزن الجزيئي المرتفع، إلاّ أنّ طريقة التحضير مختلفة.

2.2.2.8. البوليميرات المتشعّبة

يجري تحضير بوليميرات پولي (آريلين إيثر) متشعّبة، ذات وزن جزيئي مرتفع، ومتلدّنة حراريّاً، وحاوية زمر نتريل باستعمال خماسي كلوروبنزونتريل، أو رباعي كلوروفتالو ثنائي نتريل، أو رباعي كلوروإيزوفتالو ثنائي نتريل[5]. يجري الحصول على البوليميرات بالتكاثف مع مركّب عطري ثنائي الهيدروكسي، مثل بيس فينول A. يؤدي مركّب بيس-(4-كلورو فينيل)-سلفون بصفته مركّب كلوريّ ثنائي الوظيفة دور ممدّدٍ للسلسلة (Chain extender)، إذ ينقل وظيفة سلفون إلى البوليمير. تقود هذه المركّبات إلى بوليميرات تكون قساوة سطحها جيّدة جداً، وكذلك هي انحلاليّتها في المذيبات العضويّة، مثل كلور الميثيلين، والأسيتون، والكلوروبنزين.

3.2.2.8. البوليميرات المشتركة من إيثر الآريل كربونات سيانو آريلين

يمكن تحضير البوليميرات المشتركة من إيثر الآريلين كربونات سيانو آريلين من تفاعل محلول من أوليغومير إيثر السيانوآريلين المغطّى بالبيس فينوليك مع الفوسجين بوجود أساس. يُجرى التفاعل مع الفوسجين في جوّ خامل. وتُجرى البلمرة بدرجة حرارة أخفض من درجة حرارة المحيط حتى يتقدّم التفاعل بمعدّل قابل للضبط[30, 29]. هذه المواد مفيدة كأغشية فصلٍ للغازات.

3.8. الخواص

تُبدي عائلة بوليميرات PEN مُقاومة جيّدة للأشعّة، وقابليّة احتراق منخفضة، وإصداراً مُنخفضاً للغازات السامّة. وتُضفي عليها زمرة السيانو، بسبب قطبيّتها، خواص التصاق جيدة على الألياف الزجاجيّة. لذلك فإنّ هذه البوليميرات مُناسبة لتكون حاضنة بوليميريّة لمواد مركّبة.

1.3.8. الخواص الميكانيكيّة

يبيّن الجدول (8-2) الخواص الميكانيكيّة لبعض بوليميرات PEN. تمتع بوليميرات PEN بمواصفات ميكانيكيّة وحراريّة ممتازة. إلاّ أنّ معدلات تبلّرها بطيئة. تؤدّي هذه الخاصّة إلى إطالة دورة القولبة أثناء عمليّة التصنيع[8]. وبالمُقابل، لا تُعاني بعض الأنواع المُهلجنة هذا العيب.

الجدول (8-2): الخواص الميكانيكيّة لبعض بوليميرات بولي(آريلين إيثر نتريل)

العينة	مقاومة الخضوع $[kp\,cm^{-2}]$	مقاومة الكسر $[kp\,cm^{-2}]$	معامل الشد $[kp\,cm^{-2}]$	الاستطالة عند الكسر [%]
(DCBN):(R) = 1:1 [8a]	1 400	1 320	32 000	60
(DCBN):(R) = 1:1 [8b]	1 350	1 300	31 000	50
(DFBN):(R) = 1:1 [8a]	1 450	1 320	32 000	50
(DCBN):(R) = 1:1 [8] + (PPh) [a]	950	900	30 000	20
(DCBN):(S) = 1:1 [10]	-	1 030	28 500	7

(DCBN) 2،6-ثنائي كلوروبنزونتريل

(DFBN) 2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل

(PPh) p-فينيل فينول بصفته موقف سلسلة.

(R) ريزورسين.

(S) 1،6-ثنائي (4- هيدروكسي فينيل)-1،6-ديازاسبيرو [4.4]نونان -2،7-ديون.

[a] محضّر في مذيب MNP.

[b] محضّر في مذيب 1،3-ثنائي ميثيل إيميدازوليدينون

2.3.8. الخواص الحراريّة

يبيّن الجدول (8-3) الخواص الحراريّة لبعض بوليميرات PEN.

الجدول (8-3): الخواص الحراريّة لبعض بوليميرات بولي(آريلين إيثر نتريل) [8]

العينة	اللزوجة المختزلة $[dl\,g^{-1}]$	درجة الانتقال الزجاجي $[^oC]$	نقطة الانصهار $[^oC]$	درجة التحلل $[^oC]$
(DCBN):(R) = 1:1 [a]	0.91	148	340	484
(DCBN):(R) = 1:1 [b]	0.86	146	345	481
(DFBN):(R) = 1:1 [a]	1.01	148	345	486
(DCBN):(R) = 1:1 + (PPh) [a]	0.45	144	343	475
(DCBN):(S) = 1:1 [10]	-	267	-	-

(DCBN) 2،6-ثنائي كلوروبنزونتريل

(DFBN) 2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل

(PPh) p-فينيل فينول بصفته موقف سلسلة

(R) ريزورسين

(S) 1،6-ثنائي (4- هيدروكسي فينيل)-1،6-ديازاسبيرو [4.4]نونان -2،7-ديون

[a] محضّر في مذيب MNP

[b] محضّر في مذيب 1،3-ثنائي ميثيل إيميدازوليدينون

3.3.8. الانحلاليّة

يقبل PEN الانحلال مثلاً في p-كلوروفينول. قابليّة الانحلال في بعض المذيبات مهمّة في تطبيقات الصبّ. يُبدي PEN التقليدي نقصاً في قابليّة الانحلال. يمكن تصميم أصناف ذات انحلاليّة مُحسّنة مع المُحافظة على الخواص المرغوبة الأخرى، مثل مُقاومة الحرارة، ومقاومة التحلّل المائي والعوامل الجويّة، عن طريق الاستعاضة عن ذرات الهيدروجين في المونوميرات بذرات الفلور [7]. فمثلاً، تقبل أصنافٌ مكوّنةٌ من 2،2-بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-1،1،1،3،3،3-سداسي فلوروبروبان و 4-فينوكسي-2،3،5،6-رباعي فلوروبنزونتريل الانحلال في كلٍّ من ثنائي ميثيل أسيتاميد وNMP والكلوروفورم والتولوين عند درجة حرارة الغرفة.

4.8. تطبيقات

لقد وجدت التركيبات الراتنجيّة المتلدّنة حراريّاً المحتوية على PEN استعمالاً واسعاً بسبب مقاومتها الحراريّة، ومقاومتها الميكانيكيّة الممتازتين. فعلى سبيل المثال، يمكن استعمال هذه المواد في الأدوات الكهربائيّة والإلكترونيّة وفي القطع الميكانيكيّة بصفتها منتجات مُرَقَّقة ومُقوّاة[8]. تشمل مجالات التطبيقات صناعة الطيران، والطلاءات الكهربائيّة[31]، وقطع السيّارات.

1.4.8. الراتنجات المقوّاة

يمكن الحصول على تركيبات راتنجيّة مُقوّاة بمزج بوليمير PEN مع مادّة ليفيّة مقويّة، ثُمّ عجن المزيج. تتراوح نسبة الألياف بين 5 في المئة و60 في المئة. أمّا إذا تجاوزت كميّة الألياف نسبة 60 في المئة فعندها لن يتوزّع PEN بالشكل المرغب في فراغات المادّة المقويّة. يُفضّل أن تكون درجة حرارة العجن في المجال $340^{o}C-360$ ويتراوح زمن العجن بين دقيقة وثلاث دقائق[8].

2.4.8. مواد المُرشّحات

تُستعمل المُرشّحات من ألياف بولي(سلفيد الفينيلين) (PPS) أو ألياف راتنجات فلورية استعمالاً واسعاً بصفتها مُرشّحات للغبار في محارق القمامة في المدن، أو في حرّاقات الفحم الحجري. تعمل هذه المنشآت في درجات حرارة داخليّة مرتفعة، وهي آخذة بالازدياد بهدف الإقلال من كميّة الديوكسين الذي يمكن أن يتولّد فيها. ولكن للأسف، كلّما ارتفعت درجة الحرارة الداخليّة للمحارق صَغُرَ قياس جسيمات الغبار الناتجة من الاحتراق. لذلك ينبغي تعديل المُرشّحات لزيادة قدرتها على حجز الغبار لتعمل بدون مشاكل في درجات حرارة مرتفعة.

تقع نقطة انصهار بوليميرات PES في المجال $270^{o}C-280$، وأعلى درجة حرارة يمكن عندها استعماله استعمالاً مستمراً هي $200^{o}C$. لذلك فإنّ هذا النوع من المُرشّحات البوليميريّة محدود الاستعمال في تطبيقات درجات الحرارة المرتفعة. ولكن تبيّنَ أنّ ألياف PPS المعدّلة ببوليمير PEN تمثّل مواد مُرشّحات تتمتّع بمزايا زمن الاستعمال الطويل الأمد، ومقاومة درجات الحرارة المرتفعة، وسهولة إزالة الغبار[32].

3.4.8. المغانط المحتجزة بالراتنج

تقليدياً، جرى تحضير المغانط الدائمة المحتجزة بالراتنج أساساً باستعمال طريقة القولبة بالضغط أو طريقة القولبة بالحقن. وفي طريقة القولبة بالضغط جرى استعمال راتنجات الإبوكسي.

أمّا الراتنجات الرابطة في حالة القولبة بالحقن فهي بوليميرات پولي(أميد) والبوليميرات المشتركة من الإيثيلين ڤينيل أسيتات، وحديثاً پولي(إيثر إيثر كيتون) (PEEK) وPPS، وذلك بسبب خواصها الأكثر تميّزاً. تحتاج الراتنجات المتبلّرة مثل PPS أو PEEK إلى درجات حرارة مرتفعة حوالى $350^{o}C$ أو أكثر لقولبة الاندماج، لذلك نواجه عقبة تتمثل في إمكان تأكسد مسحوق المعدن الترابي الممغنط أثناء عمليّة القولبة.

في حالة بوليميرات قابلة للانحلال، من الممكن تشتيت المادّة المغناطيسيّة في المحلول البوليميري، ثُم يجري ترسيب التشتّت باستعمال لا مذيب. أو يمكن تبخير المذيب في الخلاء. يمكن لإجرائيّة التصنيع هذه أن تجري في درجات حرارة منخفضة. إنّ أصناف PEN مُناسبة جدّاً بصفتها بوليميرات قابلة للانحلال لتحضير مغانط محتجزة بالراتنج، ذات خواص جيّدة[33]. ويُعدّ NMP مُذيباً مناسباً يُطبّق عند درجة حرارة حوالى $190^{o}C$.

لقد وُجد أنّه عند استعمال PPS بصفته حاضنة راتنجيّة لكوبالت السماريوم، وهي مادّة مغناطيسيّة متحمّلة لدرجات الحرارة العالية، تُحفّز هذه المادة التحلّل في الحالة المنصهرة. ولمنع التحلّل فقد نُصح بطلاء المادّة المغناطيسيّة بطلاء سيليكات البوتاسيوم/ كاؤولين. بهذه الطريقة يجري فصل المادّة العضويّة عن المادّة المغناطيسيّة، فيمنع ذلك التحلّل أثناء التصنيع[34].

4.4.8. أغشية تبادل البروتونات

يؤدّي إدخال زمر النتريل في اللدائن الحراريّة المسلفنة الموصلة للبروتونات إلى إنقاص امتصاصها للرطوبة[9]. وتُعزّز زمر النتريل التصاق البوليميرات إلى متعدّدات الأحماض المغايرة (HPA) في أغشية المواد المركّبة، أو المساري. وهي إضافة إلى ذلك

تحسّن الاستقرار البُعدي. لذلك نرى أنّه يجب أن يكون ممكناً تحقيق أغشية PEN ذات سعة شارديّة مرتفعة وتعمل في درجات رطوبة أخفض[35].

يمكن تحضير بوليميرات مشتركة من بولي(آريلين إيثر) مؤسّسة على أساس (سداسي فلورو إيزو بروبيليدين) ثنائي فينول، ذات وظائف نتريل وزمر حمض سلفونيك متدلّية من البلمرة المشتركة لــ 4،4′-(سداسي فلورو إيزو بروبيليدين) ثنائي فينول، و 2،6-ثنائي كلورو بنزو نتريل، و 3،3′-ثنائي سلفونات -4،4′-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون[9]. إنّ (سداسي فلورو إيزو بروبيليدين) ثنائي فينول هو مركّب بيسْفينول A مُفَلْوَر.

يمكن تحضير أغشية مواد مركّبة من متعدّدات الأحماض المغايرة HPA وبوليمير بولي (آريلين إيثر نتريل كيتون) المسلفن (SPAENK) بطريقة صب المحلول من الشكل الحمضي لــ SPAENK مع محتويات مختلفة من حمض الفوسفوتونغستيك $H_3PW_{12}O_{40}$ [36]. تُشير شفافيّة الغشاء المصنوع من المواد المركّبة، وصور مطيافيّة المسح الإلكتروني إلى أنّ جسيمات HPA منتثرة انتثاراً جيّداً داخل الحاضنة البوليميريّة.

في البوليميــرات المشتركــة المكوّنــة من 2،6-ثنائي فلوروبنــزونتريــل مع ملح 2،8-ثنائي هيدروكسي نفتالين-6-سلفونات الصوديوم و 4،4′-بيفينول بصفتهما مركّبات هيدروكسي، يمكن تنويــع محتوى زمرة حمض السلفونيــك بتغيير نسبة مونوميــرات الهيدروكسي[37].

في البوليمير تكون زمرة حمض السلفونيك في الموقع ميتا بالنسبة إلى رابطة الإيثر. لذلك، يُعتقد أنّها زمر حمض السلفونيك تفقد نشاطها، وهذا ما يعطي الأغشية موصليّة بروتونيّة عالية بسبب ازدياد حمضيّتها. إضافة إلى ذلك، يُعتقد أنّ الموقع ميتا يُساهم في الاستقرار الهيدروليتي. تزداد درجة الانتقال الزجاجي للبوليمير المشترك مع ازدياد المحتوى من زمر حمض السلفونيك، وهي تتحوّل من 233^oC إلى 336^oC في حالة شكل ملح الصوديوم، ومن 230^oC إلى 260^oC في حالة الشكل الحمضي. ولقد جرى أيضاً استعمال الهيدروكينون المُسلفن بصفته مونوميراً مُسلفناً بدلاً من 2،8-ثنائي هيدروكسي نفتالين-6- سلفونات[38].

تُبدي البوليميرات المشتركة من بولي (فتالازينون إيثر كيتون نتريل) المسلفن (SPPENK) المحضّـرة بالبلمرة المشتركـة لثنائي صوديـوم 3،3′-ثنائي سلفونـات -4،4′-ثنائـي فلوروبنزوفينـون، و 2،6-ثنائـي فلوروبنزونتريـل، و 4-(4-هيدروكسـي فينيل)-1(2H)-فتالازينون، مقاومةً للشدّ تفوق Nafion®117. أما الموصليّة البروتونيّة للشكل الحمضي من البوليميرات المشتركة SPPEKN، مع نسبة تغذية بالمونومير المسلفن إلى غير المسلفن أعلى من 0.35، فهي حوالى $10^{-1}\,\mathrm{S\,cm^{-1}}$ عند $80^{o}C$، وهي من ثَمّ قريبة من تلك الموافقة لـــ Nafion®117 [39].

5.8. الموردّون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (8-4) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (8-4): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
DER ® 332 راتنج إيبوكسي على أساس بيسفينول A ثنائي غليسيديل إيثر [29]	Dow
Diaion ® (Series) راتنج تبادل شاردي من نمط حمض السلفونيك المعدّل بـــ 2-ميركابتوإيثيل أمين [19]	Mitsubishi Chemical Industries Ltd.
Dowex ® (Series) مُبادلات آنيون كاتيون [19]	Dow
Lynite ® بولي (ترفتالات الإيثيلين) [12]	DuPont Japan
PEN™ بولي (آريلين إيثر نتريل) [2]	Idemitsu
Radel ® A بولي (إيثر سلفون) [28]	Solvay
Ryton ® (Series) بولي (فينيلين سلفيد) [8]	Philips Petroleum Company
Toreca ™ ألياف كربون [8]	Toray Industries, Inc.
Udel® Polysulfone بولي (بيس فينول A سلفون) [28, 2]	Solvay

الجدول (8-4): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
Ultem® (Series) بولي (إيميد)، متلدّن حراري [28]	General Electric
Ultem® 6050 بولي (إيثر إيميدسلفون) [28]	General Electric
Ultrapek® بولي (آريلين إيثر كيتون) [28]	BASF AG
Victrex® 381G بولي (إيثر إيثر كيتون)، طلاء كبلات [2]	Victrex PLC
Victrex® PEEK (Series) بولي (إيثر إيثر كيتون) [28,8]	Victrex PLC
Victrex® PES (Series) بولي (آريل إيثرسلفون) [28]	Victrex PLC

6.8. الأمان

يعمل 2،6-ثنائي كلورو بنزو نتريل مبيداً للأعشاب الضارّة. ويُسمّى أيضاً ديكلوبينيل (dichlobenil). يمتصّه الجلد الجاف، وهو سام للمتعضيات المائيّة. علاوة على ذلك، فهو يتحلّل عند التسخين أو الاحتراق مُطلقاً غازات سامة بما فيها كلوريد الهيدروجين، وسيانيد الهيدروجين، وأكاسيد الآزوت، والفوسجين. يجري الحصول على 2،6-ثنائي كلوروبنزونتريل من تفاعل كلورثياميد مع أسس.

أمّا فيما يتعلّق بمركّبات الهيدروكسي المذكورة، فالأنظمة النموذجيّة في حالة مركّبات الفينول صالحة. لا يوجد في الأدبيات الكثير من دراسات السميّة الخاصّة.

المراجع

1. R. Heath, Darrel and J. G. Wirth. Process for making cyanoaryloxy polymers and products derived therefrom. US Patent 3 730 946, assigned to General Electric Company (Schenectady, NY), 1 May 1973.

2. V. L. Rao, A. Saxena, and K. N. Ninan. "Poly(arylene ether nitriles)." *Journal of Macromolecular Science*: C42, 2002, pp. 513–540.

3. T. Takahashi, H. Kato, S. P. Ma, T. Sasaki, and K. Sakurai. "Morphology of a wholly aromatic thermoplastic, poly(ether nitrile)." *Polymer*: vol. 36, no. 20, 1995, pp. 3803–3808.

4. S. Matsuo, T. Murakami, and R. Takasawa. Preparation of cyanoaryl ether copolymer. US Patent 4 703 104, assigned to Idemitsu Kosan Company Limited (Tokyo, JP), 27 October 1987.

5. G. Blinne, H. Bender, and P. Neumann. Branched, high molecular weight, thermoplastic polyarylene ethers containing nitrile groups, and their preparation. US Patent 4 567 248, assigned to BASF Aktiengesellschaft (DE), 28 January 1986.

6. K. Kimura, Y. Tabuchi, A. Nishichi, Y. Yamashita, Y. Okumura, and Y. Sakaguchi. "Synthesis of novel fluorine-containing poly(aryl ether nitrile)s derived from 2,3,4,5,6-pentafluorobenzonitrile." *Polymer Journal* (Tokyo): vol. 33, 2001, pp. 290–296.

7. K. Kimura, Y. Yamashita, Y. Okumura, and S. Ito. Polycyanoaryl ether and method for production thereof. US Patent 6 506 872, assigned to Nippon Shokubai Co., Ltd. (Osaka, JP), 14 January 2003.

8. S. Matsuo, T. Murakami, T. Bando, and K. Nagatoshi. Reinforced resinous composition comprising polycyano arylene ether. US Patent 4 812 507, assigned to Idemitsu Kosan Company Limited (Tokyo, JP), 14 March 1989.

9. M. J. Sumner, W. L. Harrison, R. M. Weyers, Y. S. Kim, J. E. McGrath, J. S. Riffle, A. Brink, and M. H. Brink. "Novel proton conducting sulfonated poly(arylene ether) copolymers containing aromatic nitriles." *Journal of Membrane Science*: vol. 239, no. 2, August 2004, pp. 199–211.

10. P.-C. Wang. Novel polyaryl ethers. US Patent 4 968 769, assigned to Shell Oil Company (Houston, TX), 6 November 1990.

11. Y. Kiyomiya, Y. Yamaguchi, M. Ushigome, and H. Murata. Process for producing 2,6-dichlorobenzonitrile. US Patent 4 883 897, assigned to Nitto Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, JP), 28 November 1989.

12. M. W. Zettler, R. E. Tobey, and R. B. Leng. Solventless process for making 2,6 difluorobenzonitrile. US Patent 5 502 235, assigned to DowElanco (Indianapolis, IN), 26 March 1996.

13. R. Nishiyama, K. Fujikawa, Y. Tsujii, S. Murai, and H. Jyonishi. Process for producing 2,6-difluorobenzonitrile. US Patent 4 406 841, assigned to Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. (Osaka, JP), 27 September 1983.

14. T. Yamada, S. Kimura, T. Hotsuta, and A. Mouri. Preparation of pentachlorobenzonitrile. JP Patent 60 239 452, assigned to Ishihara Sangyo Kaisha, 28 November 1985.

15. H. Zhou, H. Luo, and P. Lin. Benzonitrile chlorination for preparing pentachlorobenzonitrile catalyst and its application. CN Patent 1 213 585, assigned to Dalian Chemical Physics Inst (CN), 14 April 1999.

16. O. Kaieda, K. Hirota, N. Tominaga, and T. Nakamura. Preparation of pentafluorobenzonitrile. JP Patent 60 184 057, assigned to Nippon Catalytic Chem Ind, 19 September 1985.

17. K. Hirota. Method for production of aromatic fluorine compound. US Patent 6 437 168, assigned to Nippon Shokubai Co., Ltd. (Osaka, JP), 20 August 2002.

18. M. Inaba, N. Mine, and M. Mizutani. Method for preparing 4,4’-biphenol. US Patent 5 324 868, assigned to Mitsubishi Petrochemical Company, Ltd. (Tokyo, JP), 28 June 1994.

19. B. Carvill, K. Glasgow, and M. Roland. Process for the synthesis of bisphenol. US Patent 7 132 575, assigned to General Electric Company (Schenectady, NY), 7 November 2006.

20. W. Orth, E. Pastorek, W. Weiss, and H. W. Kleffner. Preparation of 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)-fluorene. US Patent 5 169 990, assigned to Rütgerswerke Aktiengesellschaft (DE), 8 December 1992.

21. S. Angiolini and M. Avidano. High purity 9,9-bis-(hydroxyphenyl)- fluorene and method for the preparation and purification thereof. US Patent 6 620 979, assigned to Ferrania, S.P.A. (Ferrania, IT), 16 September 2003.

22. P. C. Wang. Novel spirolactones. US Patent 4 939 251, assigned to Shell Oil Company (Houston, TX), 3 July 1990.

23. H. Zhou, E. Bucio, S. R. Venumbaka, J. W. Fitch, and P. Cassidy. “New spirodilactam polymers.” *Polymer*: vol. 47, no. 20, September 2006, pp. 6927–6930.

24. J. Verborgt and C. S. Marvel. “Aromatic polyethers, polysulfones, and poly-ketones as laminating resins.” *Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry Edition*: vol. 11, no. 1, 1973, pp. 261– 273.

25. C. S. Marvel and J. Verborgt. Nitrile terminated aromatic polyethers. US Patent 3 970 681, assigned to University Patents, Inc. (Stamford, CT), 20 July 1976.

26. K. P. Sivaramakrishnan and C. S. Marvel. “Aromatic polyethers, polysulfones, and polyketones as laminating resins. II..” *Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry Edition*: vol. 12, no. 3, 1947, pp. 651–662.

27. A. Banihashemi and B. Akhlaghinia. “Synthesis and crosslinking of poly(ether-ketone)s, and poly(ether-ketone-sulphone)s with pendant nitrile groups (II).” *Iranian Polymer Journal*: vol. 11, 2002, pp. 365–371.

28. M. J. Mullins, E. P. Woo, K. E. Balon, D. J. Murray, and C.-C. C. Chen. Cyclic poly(aryl ether) oligomers. US Patent 5 264 538, assigned to The Dow Chemical Company (Midland, MI), 23 November 1993.

29. E. S. Sanders, Jr. and T. L. Parker. Novel aryl carbonate cyanoaryl ether gas separation membranes. US Patent 5 034 034, assigned to The Dow Chemical Company (Midland, MI), 23 July 1991.

30. T. L. Parker and T. O. Jeanes. Arylene carbonate cyanoaryl ether copolymer. US Patent 5 124 430, assigned to The Dow Chemical Company (Midland, MI), 23 June 1992.

31. L. M. Maresca, A. G. Farnham, T. H. Schwab, and U. A. Steiner. Crystalline polyarylnitrile ether polymer. US Patent 4 963 643, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 16 October 1990.

32. T. Tomura and T. Murakami. Filter material containing a polycyanoaryl ether. US Patent 6 074 449, assigned to Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. (Tokyo, JP), 13 June 2000.

33. H. Kawato and T. Tomioka. Methods for preparing magnetic powder material and magnet, process for preparaton of resin composition and process for producing a powder molded product. US Patent 5 350 558, assigned to Idemitsu Kosan Co., Ltd. (Tokyo, JP), 27 September 1994.

34. J. Carlberg and P. R. Nastas. Thermally stable, high temperature, samarium cobalt molding compound. US Patent 6 737 451, assigned to Arnold Engineering Co., Ltd. (Marengo, IL), 18 May 2004.

35. Y. Sakaguchi, K. Kitamura, S. Nagahara, and S. Takase. “Preparation of sulfonated poly(ether sulfone nitrile)s and characterization as proton-conducting membranes.” *Polymer Preprints* (ACS): vol. 45, 2004, pp. 56–57.

36. H. Zhang, J. h. Pang, D. Wang, A. Li, X. Li, and Z. Jiang. “Sulfonated poly(arylene ether nitrile ketone) and its composite with phosphotungstic acid as materials for proton exchange membranes.” *J. Membr. Sci.*, 264(1-2):56–64, November 2005.

37. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, X. Li, and S. Kaliaguine. "Low-swelling proton-conducting copoly(aryl ether nitrile)s containing naphthalene structure with sulfonic acid groups meta to the ether linkage." *Polymer*, 47(3):808–816, January 2006.

38. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, X. Li, and S. Kaliaguine. "Synthesis of copoly(aryl ether ether nitrile)s containing sulfonic acid groups for pem application." *Macromolecules*, 38:3237–3245, 2005.

39. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, G. Wang, X. Jian, S. D. Mikhailenko, X. Li, and S. Kaliaguine. "Sulfonated copoly (phthalazinone ether ketone nitrile)s as proton exchange membrane materials." *Journal of Membrane Science*: vol. 278, nos. 1-2, July 2006, pp. 26–34.

9

بوليميرات الترايازول

إنّ بوليميرات پولي (1،2،4-ترايازول) (PT) هي بوليميرات متغايرة الحلقات، جرى اصطناعها بداية بتفاعل مركّبات بيس تيترازول وأحد مركّبات كلوريد بيس إيميدو إيل[1]. ومنذئذ جرى تطوير عدّة طرائق تفاعل لتحضير هذه البوليميرات[2].

1.9. المونوميرات

يبيّن الشكل (9-1) مونوميرات تحتوي على وحدة ترايازول. ولقد جرى استعراض طرائق الاصطناع للحصول على مركّبات 1،2،3-ترايازول في الأدبيات[3].

يلخّص الجدول (9-1) المونوميرات المناسبة. إنّ مركّب 1،2،4-ترايازول مركّب صلب أبيض مائل إلى الأصفر الشاحب، ذو نقطة انصهار حوالى 120°C. وهو يُسمّى أيضاً بيروديازول، أو H1-1،2،4-ترايازول، أو s-ترايازول، ولا يجوز الخلط بين هذا المركّب وأحد مركّبات السلفانيل أميد الذي يُسمّى ترايازول. بعكس الترايازول، يشير الترايازين إلى حلقةٍ سداسيّة العناصر ذات ثلاث ذرّات نيتروجين. يُستعمل 1،2،4-ترايازول في اصطناع المواد الزراعيّة الكيميائيّة، والمواد الصيدلانيّة، والسوائل الهيدروليكيّة، والمنتجات الضوئيّة الكيميائيّة. إنّ كلاً من المركّبين 1،2،4-ترايازول و1،2،3-ترايازول مُذيبٌ فعّال للكهرليتات الناقلة بروتونياً[4,5].

إنّ 3،5-ثنائي ميثيل-1،2،4-ترايازول صلبٌ لا لون له، ذو نقطة انصهار عند 144°C. يمكن تحضير 1-فينيل-1،2،4-ترايازول بتفاعل 1،2،4-ترايازول مع الأسيتيلين تحت الضغط، وتحت شروط قلوية[6]. يمكن لمركّب بنزوترايازول أن يوجد في شكلين نَزوحين (Tautomeric forms) كما هو موضّح في الشكل (9-1).

1،2،4- تريازول

3- أمينو -1،2،4- ترياروزل

3،5- ثنائي ميثيل -1،2،4- ترياازول

1- ڤينيل -1،2،4- ترياازول

بنزوترياازول

الشكل (9-1): مونوميرات تحتوي على وحدات ترياازول

الجدول (9-1): مونوميرات في حالة بوليميرات الترياازول

المونومير
1،2،4-ترياازول
3،5-ثنائي ميثيل -1،2،4-ترياازول
3- أمينو -1،2،4-ترياازول
بنزوترياازول
1- ڤينيل -1،2،4-ترياازول

يمكن تكوين مركّبات 1،2،3-ترياازول المُستبدَلَة، عن طريق الإضافة الحلقية لمركب أزيد الصوديوم مع الأسيتيلين بوجود يوديد عضوي R−I الذي سيُكوّن فيما بعد الجذور المتجاورة [7].

علاوة على ذلك فقد جرى إثبات إمكان الإضافة الحلقية لأزيد، مدعوم ببوليمير پولي (إيثيلين غليكول)، نحو مركّبات الأسيتيلين. ولقد جرى نشر دراسة شاملة حول سلوك هذه الأنواع من مركّبات الأزيد نحو الأسيتيلين، والإيثيلين، وزمر السيانو [8].

2.9. البلمرة والتصنيع

1.2.9. تفاعلات مركّبات ثنائي النتريل مع مركّبات ثنائي هيدرازيد

يمكن الحصول على بوليميرات بولي (1،2،4-تريازول) بتفاعل مركّبات ثنائي النتريل مع مركّبات ثنائي هيدرازيد، أو بتسخين أحماض سيانوكربوكسيليك [9]. ولقد وُجِدَ أنّها مُقاومة لدرجات الحرارة العالية، وخصوصاً عندما تحتوي على مركّبات عطريّة في السلسلة الرئيسيّة.

2.2.9. الإزاحة النيوكليوفيليّة العطريّة

يمكن تحضير بوليميرات PT باستعمال تفاعل إزاحة نيوكليوفيليّة عطريّة لمونوميرات ثنائي (هيدروكسي فينيل)-1،2،4-ترايزول مع مركّبات ثنائي هاليد عطريّة منشّطة أومركّبات ثنائي نترو عطريّة منشّطة. تُجرى التفاعلات في مذيب لابروتوني قطبي، مثل السلفولان أو ثنائي فينيل سلفون، باستعمال أسس معادن قلوية، مثل كربونات البوتاسيوم، في درجات حرارة مرتفعة وفي جو من الآزوت.

يجري اصطناع ثنائي (هيدروكسي فينيل)-1،2،4-تريديازول بتفاعل بيس-(4-هيدروكسي فينيل)-1،2،4-هيدرازيد مع هيدروكلوريد الأنيلين عند حوالى 250°C في الصهارة، أو بتفاعل 1،3 أو1،4- بيس-(4- هيدروكسي فينيل)- فينيلين ثنائي الهيدرازيد مع مولين اثنين من هيدروكلوريد الأنيلين في الصهارة. يبيّن الشكل (9-2) هذا الاصطناع. وتجري تنقية مونوميرات ثنائي (هيدروكسي فينيل)-1،2،4-تريازول بإعادة التبلّر. تؤدي طريقة الاصطناع هذه إلى بوليميرات PT عالية الوزن الجزيئي.

تُفضّل هذه الطريقة اقتصاديّاً واصطناعيّاً على الطرائق الأخرى، وهي تتيح تغييراً سهلاً للبنية الكيميائيّة، بسبب توفّر تنوّع واسع من مركّبات ثنائي الهاليد العطريّة المُنشّطة. تفيد هذه البوليميرات كراتنجات حاضنة مواد مركّبة، في الطائرات والطبقات البينيّة العازلة كهربائيّاً في التجهيزات الإلكترونيّة [2].

الشكل (9-2): اصطناع مونوميرات ثنائي(هيدروكسي فينيل)-1،2،4-تريازول [2]

الشكل (9-3): اصطناع بولي (بيس-1،2،4-تريازول) [9]

3.2.9. بوليميرات بولي (بيس-1،2،4-تريازول)

إنّ بولي (بيس-1،2،4-تريازول) هو صفّ من البوليميرات فيه حلقتا تريازول متجاورتان مباشرة. يمكن الحصول على هذه البوليميرات بتفاعل حمض الأوكساليك

بيس-أميدرازون مع ثنائي هاليد حمض عطري ثنائي الكربوكسيليك أو مع كلوريد الفوماروبل متبوعاً بتحلُّق مع نزع الماء لبوليميرات پولي(أسيل أوكساميدرازون). يبين الشكل (9-3) هذه السيرورة.

تتمتّع البوليميرات بمقاومة جيّدة جداً للحرارة، فدرجات حرارة التحلّل هي عموماً أعلى من $350^{o}C$. ولكنه من المستحيل تشكيل هذه البوليميرات نظراً إلى كونها غير قابلة للانحلال، وصعبة الانصهار.

ولكن يمكن تشكيل مواد من بوليميرات پولي (بيس-1،2،4-تريازول) بحلّ بوليميرات من پولي (أسيل أوكساميدرازون) مثل پولي (ترفتالويل أوكساميدرازون) في محلول قلوي مائي ممدّد. يجري بعد ذلك غزل المحلول أو صبّه في حمّام ترسيب [9]. يجري بعد ذلك غسل الخيوط أو الصفائح المكوّنة وتسخينها في غاز خامل حتّى $240^{o}C - 320$.

4.2.9. بوليميرات پولي (1-ڤينيل-1،2،4-تريازول)

إنّ بوليميرات 1-ڤينيل-1،2،4-تريازول غير سامّة، وتتمتّع بميل كبير للماء واستقرار عالٍ ضد التحلّل المائي. وهذا ما يجعل تطبيقاتها في مجالات صناعة الأغذية والطب ممكنة [6]. وتستعمل بوليميرات مشتركة مع 2-هيدروكسي إيثيل ميتاكريلات (HEMA) في التطبيقات البيولوجيّة والطبيّة. يمكن تحضيرها في الإيثانول و N،N-ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) بوجود 2،2′-آزوبيس إيزوبوتيرونتريل (AIBN) بصفته بادئاً.

الجدول (9-2): نسب تفاعليّة مونومير 1-ڤينيل-1،2،4-تريازول (1) مع مونوميرات مشتركة متنوّعة (2) في DMF [10, 6]

المونومير(2)	r_1	r_2
2-هيدروكسي إيثيل ميتاكريلات	0.09	2.40
ميثيل ميتاكريلات	0.62	1.48
2،2،3،3-رباعي فلوروبروبيل ميتاكريلات	0.23	1.77
2،2،3،3،4،4،5،5-ثماني فلوروبروبيل ميتاكريلات	0.25	2.42

يلخّص الجدول (9-2) نسب تفاعليّة مونوميرات مشتركة متنوّعة. في حالة جميع المونوميرات المشتركة، يسعى الميتاكريلات إلى تكوين كتل متكرّرة يفصل بينها وحدة واحدة من 1-ڤينيل-1،2،4-تريازول.

5.2.9. البوليميرات الشجريّة التشعّب من 1،2،4-تريازول

إن البوليميرات الشجريّة التشعّب (Dendrimers) مهمّة بصفتها حوامل قابلة للانحلال للتحفيز المتجانس، لأنّ حجمها الكبير يُتيح إعادة التدوير باستعمال تقنيات الفصل الغشائي.

تُعرَف كسارة الترياززول المترافقة، مثل 3-(4-بيفينيل)-4-فينيل-5-(4-ترت-بوتيل فينيل)-1،2،4-تريازول (TAZ) بقدرتها الممتازة على نقل الإلكترونات وحجز الثقوب. لذلك يُستعمل هذا الصفّ في بناء تجهيزات عضويّة مُصدِرة للضوء إمّا بصفتها أو باعتبارها متدليّة من بوليميرات. الميّزة الأساسيّة للبوليميرات الشجريّة التشعّب على مثيلاتها من البوليميرات ذات الحلقات المتغايرة هي في إمكان أَمثَلَة خواصها الفيزيائيّة والإلكترونيّة بوجه مستقل.

يبدأ اصطناع بوليميرات الترياززول الشجيريّة من 3،5-ثنائي كلورو-4-(4-ميثوكسي فينيل)-4H-1،2،4-تريازول، الذي يمكن الحصول عليه من ميثوكسي فينيل إيزوسيانات، كما هو مبين في الشكل (9-4). تتمتّع هذه المادّة بالتناظر AB_2 المطلوب. لذلك، فهي مناسبة جيّداً لاصطناع البوليميرات الشجريّة التشعّب. يتقدّم التفاعل بطريقة اصطناع الإيثر من نمط ويليامسون (Williamson). وللتحكّم بالتشعّب يُضاف 3،5-بيس-(ترت-بوتيل)-فينول[11].

3.9. الخواص

1.3.9. الخواص الحراريّة

يؤدي إدخال مركّبات الترياززول في أنواع مختلفة من البوليميرات إلى تحسين خواصّها الحراريّة. فيمكن تحضير بوليميرات البولي(أميد) التي تتشكّل عند درجات حرارة أعلى من 340°C بدون انصهار، من تنوّع من مركّبات الديازول والترياززول. يُبيّن

الجــدول (9-3) هذه المــواد. يــؤدّي التحلّــل الحراري في الهــواء لبوليميــرات پولي (تريازولوكينازولين) إلى فقدان في الوزن قدره 10 في المئة عند $460-540^{o}C$ [12].

الشكل (9-4): اصطناع 3،5-ثنائي كلورو - 4 - (4-ميثوكسي فينيل) - 4H - 1،2،4-تريازول [11]

الجدول (9-3): مركّبات الديازول والتريازول اللازمة لتحضير بوليميرات الپولي (أميد) [12]

المركّب
1،3-بيس [5′-[3″-(p- أمينوفينوكسي)- فينيل]- أوكساديازول -2- إيل]بنزين
4،4′-بيس -(p- أمينوفينوكسي) ثنائي فينيل -1،3،4- ثياديازول
3-(3- أمينوفينيل)-5-[3′-(4- أمينوفينوكسي) فينيل]-1،2،4- تريازول
3-(3- أمينوفينيل)-5-[3′-(4- أمينوفينيل سلفونيل) فينيل]-1،2،4- تريازول

9.3.2. الخواص الكهربائيّة

يمكن استعمال كسرة 4-(4-(هكسيل أوكسي) فينيل)-3،5-ثنائي فينيل)-H4-1،2،4-تريازول، في مقاطع بوليميريّة ناقلة للإلكترونات [13,14]. وهي تُظهر تألّقاً كهربائيّاً في مشتقات پولي (p-فينيلين ڤينيلين) (PPV).

تؤدّي البوليميرات ذات زمر التريازول دور مُحسّن لكفاءة التألّق الكهرضوئي عند استعمالها في التجهيزات ذات الطبقتين مع PPV بصفته باعثاً ناقلاً للثقوب[15]. يمكن اصطناع بوليميرات مشتركة على أساس PPV حاملة وحدة تريازول ساحبة للإلكترونات في سلسلتها الرئيسيّة بتفاعل ڤيتيغ (Wittig) بين ملح ترياوزل ثنائي الفوسفونيوم، والمونومير الثنائي الألدهيد الموافق[16].

إن TAZ، انظر الشكل (9-5)، هو مادّة ذات حراك إلكتروني منخفض. ويمكن استعماله كطبقة حاجزة للثقوب. فهي تضع حدوداً على حقن الإلكترونات وانتقالها في تجهيزات التألّق الكهربائي[18,17]. لقد وُجِد أنّ وحدة التريازول هي قاطع فعلي للترافق من النمط π، ويمكنها أن تؤدي دورَ مُباعدٍ جاسئ في تحديد لون الإصدار في البوليمير المشترك الناتج[19].

الشكل (9-5): 3-(4-**بيفينيليل**)-4-**فينيل** -5-(4-**ترت-بوتيل فينيل**)-1،2،4-**تريازول**

3.3.9. **الخواص البصريّة**

1.3.3.9. **الديودات البوليميريّة المُصدرة للضوء**

يمكن تحضير بوليميرات مترافقة متألّقة كهربائيّاً بإدخال زمر حلقيّة متغايرة عالية الكهرسلبية مثل كِسَر 1،3،4-أوكساديازول و1،3،4-ثياديازول و1،2،4-تريازول[20]. يجري الحصول على هذه البوليميرات المتألقة كهربائيّاً ببلمرة مونومير عطري من بيس-(هالوميثيل) مُعدّل بزمرة حلقيّة غير متجانسة[21].

يُصطنع البوليمير المُصدر للضوء باختيار مناسب للمونوميرات ولنسبها أثناء البلمرة. يمكن استعمال الغشاء البوليميري أو البوليميري المشترك المُصدر للضوء كطبقة مُصدرة للضوء في ديود بوليميري مُصدر للضوء وحيد الطبقة.

2.3.3.9. الإنضاج الضوئي

تمتلك تقنيّة الإنضاج الضوئي محدوديّة كبرى لأنّ المواد الماصّة للأشعة فوق البنفسجيّة المدموجة مع الطلاء لحماية الركيزة ولجعل الطلاء مستقراً، تتنافس مع إشعاع الإنضاج، وتثبّط سيرورة الإنضاج الضوئي. يؤدي ذلك إلى زيادة حاجة منبع الإنضاج إلى الطاقة، وإلى معدّل إنضاج بطيء أو غير كافٍ. ولكن يمكن التغلّب على هذه العقبة بحماية الزمرة الماصّة للأشعّة فوق البنفسجيّة مؤقتاً، أثناء فترة البلمرة.

يمكن توفير اصطناع "في المكان" لمركّب، مثل هيدروكسي فينيل تريازول، ماصٍّ للأشعّة فوق البنفسجيّة، وحامل لزمرة تحميه أثناء البلمرّة المنشّطة ضوئياً عند تواتر محدّد. تتكوّن الزمرة الحامية بالاستعاضة عن الهيدروجين في زمرة الهيدروكسيل بزمرة أسيل. وبعد البلمرة تُزال الزمرة الحامية بتفاعل كيميائي ضوئي عند تواتر آخر أخفض من الأوّل. المخطّط الأساسي لهذا التفاعل موضّح في الشكل (6-9).

فمثلاً، جرى مزج 2-أسيتوكسي-5-ڤينيل فينيل-بنزوتريازول في بنسبة 0.1 في المئة إلى 1.0 في المئة مع إسترات الميتاكريلات مثل ميتاكريلات الميثيل ، أو ميتاكريلات n-بوتيل، أو ميتاكريلات الإيثيل[22] . تحتفظ مشتقّات الأسيتوكسي بقطاع الامتصاص لكلا مشتقّي 2- هيدروكسي عند 300 nm ، ولكنها تفقد قطاع الامتصاص عند 340 nm .

كان المحفّز الضوئي مزيجاً من ثنائي فينيل كاربونيل وثلاثي إيثيل أمين. ويمكن أيضاً بنجاح استعمال محفّزات ضوئيّة أخرى مثل أملاح الأريل أونيوم (فلوروبورات بنزين اليودونيوم، وفلوروبورات بنزين الأرسونيوم). لقد جرى تشعيع المزيج المونوميري عند 366 nm بهدف تكوين البوليمير. ويمكن إعادة تكوين زمرة 2- هيدروكسي بالتشعيع عند 310 nm للوصول إلى زمرة ماصّة للأشعة فوق البنفسجيّة.

3.3.3.9. المواد الفوتوغرافيّة

تتجاوز الدارسة المفصّلة لكيمياء ووظائف المقرنات الفوتوغرافيّة نطاق هذا النص. ولقد جرى استعراضها في الأدبيات[23] . تُستعمل مركّبات التريازول بصفتها مقرنات فوتوغرافيّة[24] . يمكن ترسيب مركّبات هالوجينيد الفضّة بوجود بوليميرات تحتوي على التريازول[25] .

$h\nu_1$

$h\nu_2$

الشكل (9-6): تكوين ماصٍّ للأشعّة البنفسجيّة "في المكان" [22]

الشكل (9-7): مركّبات أمينو (1،2،4)-تريازول لزيادة الحساسيّة الطيفيّة في مستحلبات هاليد الفضّة : ثنائي ميثيل -(5-ثيومورفولين -4- إيل -2H-[4.2.1]-تريازول -3- إيل)- أمين، و 5- أكريلويل أوكسي إيثوكسي كاربونيل ميثيل -7- هيدروكسي -1،2،4- تريازولو [1.5-a]بيريميدين

تفيد مركّبات أمينو (1،2،4)-تريازول في إنتاج مواد فوتوغرافيّة ذات حساسيّة طيفيّة زائدة[26]. وهي ذات أمد تخزين جيّد الطول، وخصوصاً عند التخزين بشروط مناخيّة رطبة. يبيّن الشكل (9-7) أمثلة على مركّبات أمينو (1،2،4)-تريازول.

لقد جرى استعمال مركّبات 1،2،4-تريازولو [1,5-a]بيريميدين، مثل 4-هيدروكسي -6-ميثيل-1،3،3a،7-رباعي أزا إيندين، استعمالاً واسعاً بصفتها مثبّتات للمواد الفوتوغرافيّة الحساسة للضوء من نوع هاليد الفضّة. وبسبب تفاعلات الانتثار فإنّه من الصعب صنع طبقة مستقرّة باستعمال مركّبات منخفضة الوزن لجزيئي. لتجنّب هذه المشكلة جرى دمج 1،2،4-ترياز ولو [1.5-a]بيريميدين في البوليميرات. إذا جرى ربط المركّب بالسلسلة البوليميريّة عبر زمرته المميِّزة النشطة، كان المفعول صغيراً، لذلك يجب ربط المركّب إلى البوليمير عن طريق زمر وظيفيّة أخرى غير الزمرة النشطة.

مثلاً يمكن الحصول على 5-أكريلويل أوكسي إيثوكسي كاربونيل ميثيل-7-هيدروكسي-1،2،4-ترياز ولو [1.5-a]بيريميدين، انظر الشكل (9-7)، من 7-هيدروكسي -5-كربوكسي ميثيل-1،2،4-ترياز ولو [1.5-a]بيريميدين بالأسترة مع أكريلات 2-هيدروكسي إيثيل. يتمتّع هذا المركّب بزمرة ڤينيل، لذلك تمكن بلمرته مع مونوميرات ڤينيليّة بلمرة مشتركة.[28,27] المونوميرات المشتركة المفضّلة هي 2-أكريل أميدو-2-ميثيل بروبان سلفونات، و N-ڤينيل-2-بيروليدون، و 2-هيدروكسي إيثيل أكريلات، و 2-هيدروكسي إيثيل ميتاكريلات، والأكريل أميد، والميتاكريل أميد. ويمكن اصطناع بوليمير متجانس باستعمال بادئ جذري مثل 2،2′-آزوبيس-2،4-ثنائي ميثيل ڤاليرونتريل.

4.3.3.9. ماصّات الأشعة فوق البنفسجيّة

غالباً ما تكون البوليميرات التي تُستعمل في تطبيقات الهواء الطلق حسّاسة للضوء، وينبغي من ثَمّ حمايتها من الأشعّة فوق البنفسجيّة منعاً من تحلّل البوليمير في المُنتَج النهائي.

إنّ مركّبات الترياز ول، مثل فينيل بنزوترياز ول ونفتيل بنزوترياز ول والمركّبات المتعلّقة بها مثل البنزوفينون هي مركّبات ماصّة للأشعّة فوق البنفسجيّة. وبوجه خاصّ تؤلّف المركّبات المؤسّسة على هيدروكسي فينيل بنزوترياز ول مجموعة معروفة جيّداً من

مُثبّتات تجاه الأشعّة فوق البنفسجيّة. ولكن غالباً ما يُفقد هذا النوع من المثبتات تجاه الأشعّة فوق البنفسجيّة من المنتج المدموجة فيه بالرشح أو التبخّر. وللتغلّب على هذه الصعوبات، بُذلت جهود موجّهة نحو الدمج الكيميائي للمُثبّت في السلسلة الرئيسيّة لبوليمير المادّة المرغوب بحمايتها [29].

إنّ ماصّات الأشعّة فوق البنفسجيّة القابلة للبلمرة متوافقة توافقاً عالياً مع اللدائن التي يمكن دمجها فيها بسهولة. يمكن ربط المواد الماصّة كيميائيّاً بالمادّة البوليميريّة باتباع إمّا تقنيات البلمرة المشتركة أوتقنيات التطعيم أو أثناء تشغيل البوليمير. فتصبح بذلك المادّة الماصّة للأشعة فوق البنفسجيّة جزءاً أساسيّاً من السلسلة البوليميريّة.

لا ترشح ماصّات الأشعّة فوق البنفسجيّة المربوطة إلى خارج الحاضنة البوليميريّة بالنضح أو التطاير أثناء المعالجة بدرجات الحرارة المرتفعة. وعلاوة على هذا لا تخضع هذه المواد للاستخلاص بالمذيبات أو الهجرة الفيزيائي.

يمكن دمج ماصّات الأشعّة فوق البنفسجيّة القابلة للبلمرة التي تحتوي على زمر هيدروكسي إيثوكسي في البوليمير بتفاعل بلمرة بالتكاثف.

يمكن تحضير المونوميرات بتفاعل 5-(2H-بنزوتريازول-2-إيل)-2،2′،4،4′- رباعي هيدروكسي بنزوفينون، ومشتقاته من الكلورو والميثوكسي مع بروميد أليل، وكلوريد أكريلويل وكلوريد ميتاكريلويل وغليسيديل أكريلات والإيثيلين كلوروهيدرين [30].

يجب استعمال نسب موليّة مُناسبة من المواد الداخلة في التفاعل لتتفاعل مع زمر الهيدروكسيل عند الموقع 4' وترك زمر الهيدروكسيل في المواقع 2،2' و 4 بدون مسّها.

ولقد أُثبتَ أنّ المونومير المبيّن في الشكل (9-8) وشبيهه الميتاكريلي يخضعان لتفاعل بلمرة متجانسة وتفاعل بلمرة مشتركة مع الستيرين والميثيل ميتاكريلات. ولكن في البلمرة المتجانسة للمونوميرات المحتوية على نفتيل-2H-بنزوتريازول لا نحصل إلاّ على أوزان جزيئيّة منخفضة وذلك بسبب ضخامة الزمرة [32,31].

إنّ المزج مع راتنج بوليستري غير مشبع ممكنٌ. وعلاوة على ذلك يمكن أيضاً التطعيم على پولي (ستيرين) بالمزج الساخن عند $180^{o}C$ [33,30]. تمنح المركّبات الموصوفة زيادة في كفاءة المُثبّت تجعلها تُقارَن بكفاءة مركّبات البنزوتريازول والبنزو فينون المونوميريّة.

الشكل (9-8): مواد ماصّة للأشعّة فوق البنفسجيّة قابلة للبلمرة:

5 - (2H-بنزوتريازول - 2- إيل) - 2،′2،4-ثلاثي هيدروكسي - ′4- أكريل أوكسي بنزوفينون،

و 2 - (2- هيدروكسي - 7- أكريلويل أوكسي نفتاليل) - 2H-بنزوتريازول [31,30]

لقد جرى توصيف البوليميرات المشتركة من الستيرين وميتاكريلات الميثيل المرتبطة بكِسَر المثبّتات تجاه الأشعّة فوق البنفسجيّة، باستعمال مطيافيّة الأشعّة فوق البنفسجيّة وكروماتوغرافيا استبعاد المقاس. إنّ استقرار روابط الهيدروجين داخل الجزيئة مهمٌّ لأداء المثبّتات تجاه الأشعّة فوق البنفسجيّة. نحصل على أعلى استقراريّة لروابط الهيدروجين داخل الجزيئة في البوليميرات ذات وحدات فينيل بنزوتريازول مرتبطة بسلسلتها الرئيسيّة. ولقد تبيّن أنّ وحدات المثبّتات تجاه الأشعّة فوق البنفسجيّة تتوزّع توزّعاً إحصائياً على طول السلسلة الرئيسيّة للبوليمير [34].

لقد جرى اصطناع عدد من المثبّتات تجاه الأشعّة فوق البنفسجيّة القابلة للبلمرة من نوع 2 - (2- هيدروكسي فينيل)-2H-بنزوتريازول. فمثلاً، جرى تحضير مشتقات 5-ڤينيل و 5- إيزوبروبينيل من 2 - (2- هيدروكسي فينيل)-2H-بنزوتريازول، و 4- أكريلات أو 4- ميتاكريلات من 2 - (2،4-ثنائي هيدروكسي فينيل)-2H-بنزوتريازول أو 2 - (2،4-ثنائي هيدروكسي فينيل)-1،3-2H-ثنائي بنزوتريازول وبلمرتها بلمرة مشتركة مع أنواع متنوّعة من المونوميرات [29].

ويُشكّ أنّ 4- أكريلات أو 4-ميتاكريلات من 2 - (2،4-ثنائي هيدروكسي فينيل)-2H-بنزوتريازول، مع كونها يسيرة التحضير وشديدة التفاعليّة مع المونوميرات المشتركة، إلاّ أنّها غير مستقرّة من جهة التحلّل المائي، بسبب وجود زمرة الإستر العطريّة.

CH_3O — N-N(benzotriazole)-N — C₆H₃ — $O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$

الشكل (9-9): 2-[2- هيدروكسي -4- ألكوكسي - (2- أوكسي بروبيل ميتاكريلات)فينيل]2H-4- ميثوكسي بنزوتريازول (MBDHG)[29]

لذلك جرت محاولات لتحضير مشتقات إستر أكريلات وميتاكريلات من 2-(2- هيدروكسي فينيل)-2H-بنزوتريازول حيث تتصل وحدات 2-(2-هيدروكسي فينيل)-2H-بنزوتريازول بزمر الأكريلات أو الميتاكريلات بروابط إستر أليفاتيّة. يجب أن تمتلك نواتج هذا التفاعل البوليميري استقراراً جيّداً من جهة التحلّل المائي.

بدلاً من كلوريد الأكريلويل أو كلوريد الميتاكريلويل، تُستعمل مركبات غليسيديل إستر لتحميل الوظائف للمركّبات القابلة للبلمرة. يبيّن الشكل (9-9) أحد هذه المركّبات وهو 2-[2-هيدروكسي-4-ألكوكسي-(2-أوكسي بروبيل ميتاكريلات)فينيل]2H-4-ميثوكسي بنزوتريازول. يجري تحضير هذا المركّب بتفاعل 4-(5-ميثوكسي-2H-بنزوتريازول-2-إيل)ريزورسينول مع ميتاكريلات غليسيديل. ويُستعمل بروميد رباعي بوتيل الأمونيوم بصفته مُحفّزاً، والهيدروكينون بصفته مثبّطاً للبلمرة.

ولقد جرى اصطناع مركّبات 2-(2- هيدروكسي فينيل)-2H-بنزوتريازول قابلة للبلمرة مُستبدلٌ فيها، في الموقع 5، زمر هيدروكسيل وزمر كربوكسيل تفاعليّة، وذلك عن طريق التفاعل مع N-هيدروكسي ميثيل ميتاكريل أميد[35].

يمكن بلمرة مركّبات الأكريل أميدوميثيل-2-(2-هيدروكسي فينيل)-2H-بنزوتريازول التي نحصل عليها في المرحلة الأولى، بلمرة مشتركة مع مونوميرات أكريليّة أو ميتاكريليّة. ينتج من الاستبدال في الموقع 5 بأحماض طويلة السلسلة، أو هيدروكربونات طويلة السلسلة أو فلوروكربون أو كحولات السيليكون الأوليغوميريّة، مركّبات نشطة السطح، هي في الوقت نفسه مُثبتات تجاه الأشعّة فوق البنفسجيّة.

تفيد العدسات التي تحجز الأشعّة فوق البنفسجيّة بوجه خاص أولئك الذين جرى استئصال عدسات عيونهم الطبيعيّة، إذْ تتمتّع العدسات الطبيعيّة بالقدرة على امتصاص الأشعّة فوق البنفسجية لحماية داخل العين. وهكذا فإنّ العدسات الماصّة للأشعّة فوق

البنفسجيّة التي تُزرع داخل العين IOL مرغوبة جدّاً لأنها تُزرع مكان العدسات الطبيعيّة للعين. تُفضّل مركّبات الهيدروجِل أو الهلام المائي (Hydrogels) للاستعمال في العدسات، وخصوصاً تلك التي تُزرع داخل العين IOL، إلاّ أن الطبيعة المُحبّة للماء والبنية الموسّعة للمركبّات المنخفضة الوزن الجزيئي والمركّبات الماصّة للأشعّة فوق البنفسجيّة، تجعلان من الصعب دمجها في مركّبات الهيدروجِل.

يمكن استعمال المواد البوليميريّة الماصّة للأشعّة فوق البنفسجيّة في العدسات اللاصقة، والعدسات الاصطناعيّة داخل العينيّة، وغيرها. تُصنع هذه من بوليميرات أكريليّة[36]. أحد المواد الماصّة للأشعّة فوق البنفسجيّة هو مشتق من البنزوتريازول، والآخر هو مشتق من البنزوفينون.

عموماً يجري تحضير العدسات بالبلمرة بالجذر الحر للمونوميرات المكوِّنة للعدسة. يمكن تعديل المكوّنات لتشكيل عدسات تتمتّع بالمحتوى المائي المطلوب، وغير ذلك من الخواص الفيزيائيّة. وتُدمج عادة المواد الماصّة للأشعّة فوق البنفسجيّة القابلة للبلمرة المشتركة، مثل HEMA، مباشرة في تركيبة العدسة.

قد لا يكون من الممكن دمج المواد الماصّة للأشعّة فوق البنفسجيّة الوحيدة الوظيفة في السلسلة البوليميريّة الرئيسيّة بنسبة 100 في المئة. ولذلك اقتُرِحَ استعمال مواد ماصّة للأشعّة فوق البنفسجيّة متعدّدة الوظائف وقابلة للتشبيك[37].

4.9. إضافات خاصّة

1.4.9. مثبّطات التفكّك

البوليميرات الحاوية هالوجينات حسّاسة للتفكّك بإطلاق كلوريد الهيدروجين. ويتعزّز هذا المفعول أكثر بوجود مركّبات التوتياء، إذْ يتكوّن كلوريد التوتياء، الذي يعمل كحمض لويس (Lewis) ويُحفّز تفكّك البوليمير. يمكن منع التفكّك بإضافة مركّبات الترِيازول العطريّة إلى التركيبات البوليميريّة المُهلجنة. إنّ مركّبات الترِيازول فعّالة، على وجه الخصوص، في تثبيت البوليميرات المُهلجنة بوجود أوكسيد التوتياء. المثبّتات الفعالة هي بنزوترِيازول، وتوليل ترِيازول[38].

5.9. تطبيقات

1.5.9. الإيزوسيانات المُحتَجَزة

إنّ كِسرة الإيزوسيانات شديدة التفاعليّة نحو بوليميرات پولي (أُوْل). يُستعمل هذا التفاعل في تحضير بوليميرات پولي (يوريثان) (PU). بوجود محفّزات مثل مركّبات الأمين يجري التفاعل بسرعة في درجة حرارة الغرفة. إذن، تُحضّر بوليميرات اليوريثان عموماً من مُركّبتين، الأولى تحتوي على مركّبة الإيزوسيانات، والثانية تحتوي على مركّبة البوليول. يجري مزج المركّبات قبل الإنضاج.

ولكن هناك أيضاً تشكيلة وحيدة المُركّبة يمكن إنضاجها بالتسخين. تتكوّن الطلاءات المسحوقية من PU بشكل أساسي من مركّب بوليول ومركّب پولي (إيزوسيانات)، تكون فيه زمر NCO محجوبة حجباً كاملاً أو جزئياً بواسطة عامل احتجاز (Blocking agent)، مما يمنع حدوث تفاعل البلمرة بالإضافة في درجات حرارة أخفض من $140^{o}C$.

إنّ ε-كابرولاكتام عامل احتجاز شائع. بهذا الطريق تحتاج الإيزوسيانات المحتجزة درجات حرارة إنضاج بين $170^{o}C$ و $200^{o}C$. وهناك عوامل احتجاز أخرى يمكن إنضاجها بدرجات حرارة أخفض، مثل مالونات ثنائي إيثيل أو 2،4-ثنائي ميثيل-3-بنتانون أوكسيم أو 2،6-ثنائي ميثيل-4-هيبتانون أوكسيم، إلاّ أنّ طلاءاتها تميل إلى الاصفرار.

1،2،4-تريازول هو عامل احتجاز بديل[39]. ويمكن أيضاً تطبيق مزائج ثنائي إيزوبروبيل أمين و1،2،4-تريازول للاحتجاز.

درجة حرارة التشبيك التصالبي للبوليمير الأليفاتي پولي(إيزوسيانات) على أساس 1،6-هكسان ثنائي إيزوسيانات، التي يجري احتجازها بكميّات متساوية موليّاً من ثنائي إيزوبروبيل أمين و1،2،4-تريازول، هي $139^{o}C$، وذلك دون إضافة مُحفّز. أمّا البوليميرات الأليفاتيّة پولي (إيزوسيانات) التي يجري احتجازها بكميّات متساوية موليّاً من ثنائي إيزوبروبيل أمين و مالونات ثنائي إيثيل فدرجة حرارة تشبيكها تساوي $130^{o}C$ [40].

تبقى الإيزوسيانات المحتجزة بالتريازول مستقرّة حتّى $130-140^{o}C$. أما تفاعل الاحتجاز فيمكن أن يجري عند درجة حرارة أخفض من درجة فكّ الاحتجاز بحوالى

$15^{o}C - 25$ [39]. استقراريّة التخزين مُحسّنة بوضوح مقارنةً بالتشكيلات التي تُحتجز حصراً بإسترات CH-حمضيّة، مثل مالونات ثنائي إيثيل [40].

تُعدُّ بوليميرات بولي (إيزوسيانات) المُحتجزة بواسطة 1،2،4-تريازول مُناسبة على وجه الخصوص، بصفتها عوامل تشبيك تصالبي لتركيبات الطلاءات المسحوقية. إلاّ أنّها بشكل أساسي غير مناسبة للاستعمال في تركيبات الطلاء المحتوية على مذيب، لأنّ محاليلها في المذيبات العضويّة تكون عالية اللزوجة نسبيّاً، وغالباً ما تكون غير مستقرّة بسبب سعي البولي (إيزوسيانات) المُحتجزة إلى التبلّر. إلاّ أنّ بوليميرات بولي (إيزوسيانات) المُحضّرة من 1،6-هكسان ثنائي إيزوسيانات والمُحتجزة بواسطة 3،5-ثنائي ميثيل-1،2،4-تريازول تكون مستقرّة في التخزين وتتمتّع بلزوجة منخفضة [41].

وفي حالة بوليميرات بولي (إيزوسيانات) الهجينة المُحتجزة، تستعمل عوامل احتجاز متعدّدة في آن معاً، مثل ε-كابرولاكتام وثنائي إيزوبروبيل أمين و1،2،4-تريازول. يوفر هذا النوع من المركّبات من اللَكَر المنضّج حرارياً طلاءات ذات قابليّة سحب عميق في درجة حرارة الغرفة، ومقاومة للشدّ اللاحق بعد تقادم الطلاءات. تُستعمل هذه المواد بالتفضيل لإنتاج طلاءات أساس لطلاء الوشائع [42].

2.5.9. تشبيك المطّاط

نحصل على معدّل تشبيك أعلى عندما يجري تشبيكٌ حراريٌّ لمطاط بوتيل، أو لمونومير إيثيلين بروبيلين ديين (EPDM) من النمط إيثيليدين نوربورنين (ENB)، أو لمزيج بالنسب المرغوبة من مطاط بوتيل ومن EPDM من النمط ENB، باستعمال راتنج ألكيل فينول-فورمالدهيد ومركّب تريازول. كما نحصل على معدلات تشبيك تصالبي تفوق ذلك عندما يُستعمل أيضاً مركّب هيدرازيد.

يُبدي 3-(N-ساليسيلويل) أمينو-1،2،4-تريازول درجة تشبيك مرتفعة بشكل ملحوظ في راتنج ألكيل فينول-فورمالدهيد يشبّك مطاط بوتيل أو EPDM من النمط ENB.

وتحت الشروط نفسها لا يُظهر 3-أمينو-1،2،4-تريازول، الذي يتمتّع ببنية كيميائية شديدة الشبه بـــ3-(N-ساليسيلويل) أمينو-1،2،4-تريازول، أي قدرة على التشبيك التصالبي [43].

3.5.9. الطلاءات

يُعتبر 3،5-ثنائي أمينو -1،2،4-تريازول أحد المكوّنات في طلاءات بولي إستر إيميد ذات القساوة الزائدة وهو يُستعمل في التصليد الحراري لورنيش عازل لطلاء الأسلاك الكهربائيّة [44,45]. أما المكوّنات الحمضيّة فهي إسترات حمض تِرِفتاليك، وأنهيدريد حمض ثلاثي الملِيتيك.

4.5.9. اللواصق المتحمّلة لدرجات الحرارة العالية

يؤدي إقحام البيريدين أو التريازول إلى تحسين التصاق بوليميرات پولي (إيميد) والنحاس [46]. يحتوي پولي (3،3′،4،4′-بنزوفينون رباعي كربوكسيليك ثنائي أنهيدريد -3،5-ثنائي أمينو -1،2،4-تريازول) (BTDA-DATA) على كِسرة التريازول كوحدات متكرّرة. ويحتوي پولي (4،4′-أوكسي ثنائي فتاليك أنهيدريد -1،3-أمينو فينوكسي بنزين -8-أزآدينين) (ODPA-APB-8-AA) على كِسَر التريازول في النهاية [47]. يبدأ BTDA-DATA بالتفكّك عند $350^{o}C$. في حين يبدأ ODPA-APB-8-AA بالتفكّك عند $400^{o}C$. جرى اختبار البوليميرات بصفتها لواصق للسطوح النحاسيّة. يزداد الالتصاق بتكوّن معقّدات النحاس.

لقد جرى مزج 4،4′-أوكسي ثنائي الأنيلين مع 2،6-ثنائي أمينوبيريدين و 3،5- ثنائي أمينو -1،2،4-تريازول على نحو منفصل لتكوين مزيج من مركّبات ثنائي الأمين. ثُمّ جرى اصطناع بوليميرات پولي(إيميد) (PI) بتفاعل مزيج ثنائيات الأمين مع ثنائي أنهيدريد بيروميليتيك. تتناسب التصاقيّة النحاس الموضّع بالترذيذ على أغشية PI مع المحتوى من الزمر الوظيفيّة [48].

إنّ التصاقيّة وصلات النحاس وراتنج الإبوكسي هي في الغالب ضعيفة. يعود سبب ذلك إلى أنّ أوكسيد النحاس الذي يتكوّن طبيعياً يمتلك مقاومة ميكانيكيّة منخفضة. ولتحسين التصاقيّة هذه الوصلات، يجري إنشاء أطر نحاسيّة رصاصيّة مع مركّبات آزول بصفتها معزّزات التصاق. مركّبات الآزول المستعملة هي بنزوتريازول (CBTA) وغيرها من الصفوف غير التريازوليّة [49].

أظهرت مركّبات التريازول، مثل CBTA و 8-أزآدينين، التصاقيّة ممتازة، في حين لم تُحسّن مركّبات الآزول على أساس الإيميدازول الالتصاقيّة. إلاّ أنّ التصاقيّة الوصلات المُعالجة بـــ CBTA أو 8-أزآدينين قد انخفضت بازدياد زمن المعالجة، لأنّ معقّدات النحاس-آزول السميكة المساميّة تمتلك مقاومة ميكانيكيّة أضعف عند تشكّلها. ولقد أظهر مركّب الآزول البوليميري بوليبنزيميدازول أعلى درجات الالتصاقيّة، التي وصلت $785\,N\,m^{-1}$، بسبب تغطيةٍ أفضل للسطح.

5.5.9. مثبّطات التأكّل البوليميريّة

تمتلك كِسرة التريازول عموماً خواص مضادة للتأكّل. ومثبّط التأكّل الأوسع استعمالاً، في حالة النحاس وخلائطه في وسط مائي، هو بنزوتريازول. ويُستعمل 5-أمينوتريازول مثبّطاً للتأكّل في تركيبات الزيوت المزلّقة المُضادّة للتأكّل[50]. يُثبَّط تأكّل المعادن في المحاليل الحمضيّة بإضافة نسبة وزنيّة حوالى 0.01 في المئة إلى 1 في المئة من بوليمير ذي سلسلة رئيسيّة من 1،2،4-تريازول[51].

1.5.5.9. التوضيع الكهربائي

لقد جرى اختبار غشاء من بولي (أمينو تريازول) موضّع كهربائياً على الفضّة منعاً من فقدان بريقها. إنّ الحماية باستعمال بولي (أمينو تريازول) ليست موثوقة لجميع تدرّجات لون الفضّة. وبالمُقابل يُظهر غشاء من هكزاديكان ثيول خواص مُقنعة[52].

لحماية أغشية النحاس على اللوحات الكهربائية، تمكن تغطية السطح النحاسي بغشاء بوليميري يُحصَل عليه بالأكسدة المصعديّة لمُثبّط تأكّل، مثل مونومير أمين أو إيميدازول. ليست فقط مونوميرات الفينيل التي تمكن بلمرتها بالأكسدة الكهربائيّة بل يمكن كذلك بلمرة مركّبات ذات وظائف أخرى مثل مركّبات الفينول والأكرولين والبنزونتريل وغيرها[53,54].

تُنْتِج الأكسدة الكهربائيّة لمركّب 3-أمينو-1،2،4-تريازول على ركيزة نحاسيّة في محلول ميثانول قلوي غشاءً بوليميرياً متجانساً ملتصقاً[55]. ثخانة الغشاء البوليميري هي

حوالى بضعة ميكرونات. إلاّ أن كفاءة سيرورة البلمرة الكهربائيّة الحاليّة ضعيفة بسبب تكوّن أوليغوميرات وتأكسد الكهرليت.

يمنع مركّب ثلاثي فينيل فوسفين تكوّن المعقّد البوليمري السطحي، إذْ يتكوّن معقّد قابلٌ للانحلال. يؤدي ذلك إلى انخفاض جوهري في كفاءة التثبيط السطحي [56].

5.5.9. التشتّتات المائيّة

في تشتّتات راتنج الإبوكسي المائيّة المؤسّسة على پولي(غليكول) وإبوكسي البيسْفينول و3-أمينو-1،2،4-تريازول في إيثر غليكول البروبيلين أحادي البوتيل، يكون مركّب التريازول وراء تحسّن خواص الحماية من التآكّل [57]. وتتمتّع المواد المركّبة بعمر تخزين جيّد [59,58].

يمكن جعل جسيمات التريازول غير قابلة للانحلال في الماء باستعمال تقنيّة البلمرة بالبلازما [60]. فتتكون أغشية بوليميريّة فائقة الرقّة على هذه الجسيمات، كما تؤكد ذلك مطيافيّة الكتلة ذات الأيون الثانوي. يُحرِّر التريازولُ المُغلّفُ التريازولَ النشطَ ببطء، ويمكن أن يُستعمل بصفته صباغ دهان في طلاءات الإبوكسي على أساس الماء. يمكن لهذه التقنيّة أن تحلّ محل الأصبغة اللونيّة في الدهانات.

6.5.9. التركيبات المولّدة للغاز

إنّ التركيبات المولّدة للغازات مُناسبة لأنظمة الوسادات الهوائيّة في السيارات. يجب ألاّ يكون الغاز سامّاً. ويجب أن يتولّد الغاز من التركيبات المولّدة للغازات بسرعة عند اشتعالها. نحتاج مواد مركّبة مولّدة للغازات لا أزيديّة ومستقرّة حراريّاً وتمتلك معدّل احتراق مقبول وتطلق حجماً غازيّاً كبيراً بالنسبة إلى حجم الجسيمات الصلبة عند درجات حرارة مقبولة للّهب [62,61]. ولتركيبات الألعاب الناريّة(*) القابلة للبثق يمكن استعمال پولي(5-أمينو-1-ڤينيل تترازول) أو پولي(5- ڤينيل تترازول) أو پولي(2-ميثيل-5-ڤينيل) تترازول أو پولي(1-ڤينيل تترازول) أو پولي(3-ڤينيل-1،2،5-أوكساديازول) أو پولي(3-ڤينيل-1،2،4-تريازول).

(*) مركبات ناشرة للحرارة نتيجة تفاعل كيميائي ذاتي الاستمرار (المترجم).

تشمل مركّبات الڤينيل تترازول كلاً من 5-أمينو-1-ڤينيل تترازول وپولي(5- ڤينيل تترازول). تُبدي هذه المركّبات تحلّلاً حرارياً ذاتي الانتشار أو تفكّكاً حرارياً.

لا يُظهر پولي(5-أمينو-1-ڤينيل تترازول) تفاعلاً ماصّاً للحرارة قبل بدء التحلّل الناشر للحرارة. لذلك فإن المرحلة المُستهلِكة للحرارة التي تسبق عادة مراحل الاحتراق اللاحقة التي تُحرّر الطاقة، التي تؤدي دور حاجز طاقيّ غير موجودة.

يبدأ اصطناع تركيبة مولّدة للغاز باصطناع بوليمير پولي(ڤينيل تترازول). يُضاف ملح تريازول مُستبدلٌ إلى عامل تفاعل مُبَروِم بالجذر الحر، مثل N-برومو سكسين إيميد، وإلى بادئ جذري لتكوين تريازول مُبَروَم. ثُمّ يُضاف التريازول المُبَروَم إلى ثلاثي فينيل فوسفين لتكوين ملح ڤيتيغ Wittig. يُؤدّي الفورمالدهيد في وسط قلوي إلى تكوين ملح ڤينيل تريازول، الذي تمكن بعدئذ بلمرته مع AIBN وكميّة مُحفّزة من بادئ كاتيوني أو محفّز زيغلر-ناتا Ziegler-Natta. سلسلة التفاعل مبيّنة في الشكل (9-10).

الشكل (9-10): تكوين أملاح بوليميريّة من الڤينيل تريازول [61]

يُجمَع مؤكسدٌ مع الوقود البوليميري، وهو مصنوع من نترات الأمونيوم المثبَّت الطور، أي نترات الأمونيوم المُرسّب ترسيباً مشتركاً مع 10 في المئة من نترات البوتاسيوم.

يمكن للتشكيلات الناريّة المولّدة للغازات والمحتوية على نترات الأمونيوم أن تعاني تغيّرات الطور في البنية البلّوريّة المرتبطة بالتوسّع الحجمي أثناء الدورة الحراريّة. تؤدّي نترات البوتاسيوم وأوكسيد النحاس دوراً تعاضديّاً في استقرار نترات الأمونيوم[63].

7.5.9. البوليميرات المبيدة حيويّاً

يمتلك 3-أمينو-1،2،4-تريازول خواصّ مبيدة للأعشاب. إلاّ أنّ هذه المادّة عالية الانحلال في الماء وسُرعان ما تُغسل وتزول من التربة. يمكن زيادة الفعاليّة بربط المادّة الفعّالة إلى بوليمير. بهذه الطريقة تتحرّر المادّة الفعّالة ببطء وتؤدّي دورها على فترة طويلة من الزمن[64].

لقد جرى تحضير بوليميرات ذات زمر متدليّة مبيدة للأعشاب، بالبلمرة بالجذر الحر لمركّبات أمينو تريازول. فمثلاً تمكن بلمرة 1-(4-ڤينيل بنزويل)-5-أمينو-1،2،4-تريازول، أو 1-(3-كاربوميثوكسي أكريلويل)-5-أمينو-1،2،4-تريازول بلمرة مشتركة مع الميثيل ميتاكريلات أو الستيرين.

يعتمد تحرير المبيد العشبي بالحلمهة على طبيعة روابط الأميد[65]. فمثلاً يُبدي پولي[1-(4- ڤينيل بنزويل)-5-أمينو-1،2،4-تريازول] تحريراً عالياً لمبيدات الأعشاب، في حين يُبدي پولي[3-(4- ڤينيل بنزويل)-5-أمينو-1،2،4-تريازول] تحريراً منخفضاً لهذه المواد.

6.9. المورّدون والعلامات التجاريّة

جوهرياً، لاتوجد علامات تجاريّة مسجّلة لبوليميرات التريازول، هذا صحيح على الأقل في الولايات المتحدة الأميركيّة. وبالمقابل توجد بعض العلامات التجاريّة متعلّقة بالمنتجات الزراعيّة. يبيّن الجدول (9-4) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

7.9. الأمان

يُشكُّ أنّ 1،2،4-تريازول مادّة سامّة عصبيّاً وتنفّسيّاً.

الجدول (9-4): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري	الوصف	المورّد
Acronal® 4F	پولي (أكريلات n-بوتيل) [42]	BASF AG
Alftalat® AN 739	پولي إستر [39]	Hoechst/Italy
CP-45X	مُظهّر [34]	Fuji Photo Film Co., Ltd.
Crylcoat® 2392	بولي إستر [39]	UCB
Desmodur® W	بيس -(4- إيزوسياناتو حلقي هكسيل) ميثان (H_{12}MDI) [42]	Bayer AG
Desmophen® 690	لَكَر بولي إستر متشعّب بزمر OH [42]	Bayer AG
Hakkol FWA-SF	ثلاثي أزينيل أمينو ستيلبين عامل تلميع فَلوَري [24]	Showa Chemical
Lupersol® 256	2،5-ثنائي ميثيل -2،5- بيس (2- إيثيل هكزانويل بيروكسي) هكسان [36]	Elf Atochem
Shieldex® C 303	سيليكا مستبدل فيها شاردة كالسيوم، صباغ مضاد للتأكّل [42]	Grace & Co.
Silicone KF351A	پولي (ثنائي ميثيل سيلوكسان)، عامل توتر سطحي [24]	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.
Slovesso®	مزائج مذيبات عالية العطريّة [40]	Exxon
Tinuvin® 326	2-(2′- هيدروكسي -3′- ترت - بوتيل -5′- ميثيل فينيل)-5- كلورو بنزوتريازول، ماص للأشعّة فوق البنفسجيّة [36]	Ciba Geigy
Tinuvin ® P.	2-(2′- هيدروكسي -5′- ميثيل فينيل) بنزوتريازول، ماص للأشعّة فوق البنفسجيّة [36]	Ciba Geigy
Tronox® R-KB-2	روتيل (ثنائي أوكسيد تيتانيوم) المُعالج بالألومينا سيليكا،صباغ [42]	Tronox Inc. (Kerr-McGee Chemical Corp.)
Uralac® P 1460	پولي إستر پوليول [39]	DSM

المراجع

1. C. J. Abshire and C. S. Marvel. “Some oxadiazole and triazole polymers.” *Makromoleculare Chemie*: vols. 44-46, 1961, pp. 388–397.

2. J. W. Connell, P. M. Hergenrother, and P. Wolf. Poly(1,2,4-triazole) via aromatic nucleophilic displacement. US Patent 5 182 356, assigned to The United States of America as represented by the United States (Washington, DC), 26 January 1993.

3. V. P. Krivopalov and O. P. Shkurko. “1,2,3-triazole and its derivatives. Development of methods for the formation of the triazole ring.” *Russian Chemical Reviews*: vol. 74, no. 4, 2005, pp. 339–379, [electronic] <http://www.turpion.org>, paper 893.

4. S. W. Li, Z. Zhou, Y. L. Zhang, M. L. Liu, and W. Li. “1h-1,2,4-triazole: An effective solvent for proton-conducting electrolytes.” *Chemistry of Materials*: vol. 17, no. 24, November 2005, pp. 5884–5886.

5. Z. Zhou, S. W. Li, Y. L. Zhang, M. L. Liu, and W. Li. “Promotion of proton conduction in polymer electrolyte membranes by 1h-1,2,3-triazole.” *Journal of the American Chemical Society*: vol. 127, no. 31, August 2005, pp. 10824–10825,.

6. T. G. Ermakova, N. P. Kuznetsova, and K. A. Maksimov. “Copolymerization of 1-vinyl-1,2,4-triazole with 2-hydroxyethyl methacrylate.” *Russian Journal of Applied Chemistry*: vol. 76, no. 12, December 2003, pp. 1971–1973.

7. A. K. Feldman, B. Colasson, and V. V. Fokin. “One-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles from in situ generated azides.” *Organic Letters*: vol. 6, no. 22, 2004, pp. 3897 – 3899

8. G. Molteni and P. Del Buttero. “1,3-dipolar cycloadditions of MeOPEGbounded azides.” *Tetrahedron*: vol. 61, no. 21, May 2005, pp. 4983–4987.

9. H.-D. Rupp, E.-G. Worbs, W. Michael, S. Erhard, G. Meyer, and A. Schöpf. Process for the production of filaments and foils from poly-bis-1,2,4-triazoles. GB Patent 1 215 067, assigned to Glanzstoff Ag (DE), 9 December 1970.

10. T. G. Ermakova, N. P. Kuznetsova, and V. V. Annenkov. “Radical copolymerization of 1-vinyl-1,2,4-triazole with 1,1,omega- trihydrotetrafluoropropyl methacrylate.” *Russian Journal of Applied Chemistry*: vol. 72, no. 6, June 1999, pp. 1055–1057.

11. W. Maes, B. Verstappen, and W. Dehaen. "Synthesis of 1,2,4-triazole dendrimers." *Tetrahedron*: vol. 62, no. 11, March 2006, pp. 2677–2683.

12. H. E. Kuenzel, F. Bentz, G. Lorenz, and G. Nischk. High-molecular-weight aromatic polyamides. GB Patent 1 238 511, assigned to Farbenfabriken Bayer A.-G., 1971.

13. S. H. Chen and Y. Chen. "Luminescent copoly(aryl ether)s with new electron transporting bis(3-(trifluoromethyl)phenyl)-1,3,4-oxadiazole or bis(3-(trifluoromethyl)phenyl)-4-(4-hexyloxyphenyl)4h-1,2,4-triazole segments." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 42, no. 23, December 2004, pp. 5900–5910.

14. S. H. Chen and Y. Chen. "Poly(p-phenylenevinylene) derivatives containing electron-transporting aromatic triazole or oxadiazole segments." *Macromolecules*: vol. 38, no. 1, January 2005, pp. 53–60.

15. D. D. C. Bradley, M. Grell, A. Grice, A. R. Tajbakhsh, D. F. O'Brien, and Bleyer. "Polymer light emission: Control of properties through chemical structure and morphology." *Optical Materials*: vol. 9, nos. 1-4, January 1998, pp. 1–11.

16. Z. Liu, Y. X. Cheng, G. P. Su, L. X. Wang, X. B. Jing, and F. S. Wang. "Novel PPV-based light-emitting copolymers containing triazole moiety." *Synthetic Metals*: vol. 137, nos. 1-3, April 2003, pp. 1113–1114.

17. J. Kido, C. Ohtaki, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai. "1,2,4-triazole derivative as an electron transport layer in organic electroluminescent devices." *Japanese Journal of Applied Physics*: Part 2, 32(7A), July 1993, L917–L920.

18. J. Peng, N. Takada, and N. Minami. "Red electroluminescence of a europium complex dispersed in poly(N-vinylcarbazole)." *Thin Solid Films:* vol. 405, nos. 1-2, February 2002, pp. 224–227.

19. Z. Liu, L. X. Wang, X. B. Jing, and F. S. Wang. "Synthesis and characterization of novel bipolar PPV-based copolymer containing triazole and carbazole units." *Chinese Journal of Polymer Science*: vol. 19, no. 6, November 2001, pp. 615–621.

20. T. Taguchi. Polymer and light emitting element using the same. US Patent 6 803 124, assigned to Fuji Photo Film Co., Ltd. (Kanagawa, JP), 12 October 2004.

21. S.-A. Chen and Y.-Z. Lee. Electroluminiscent conjugated polymers modified with high electronegative. US Patent 6 693 158, assigned to National Science Council (Taipei, TW), 17 February 2004.

22. V. B. McKoy and A. Gupta. Photocurable acrylic composition, and UV curing with development of. US Patent 5 141 990, assigned to California Institute of Technology (Pasadena, CA), 25 August 1992.

23. P. Bergthaller. “Couplers in colour photography -chemistry and function part 2.” *Imaging Science Journal*: vol. 50, no. 3, 2002, pp. 187–229,

24. H. Satoh, T. Nakamine, N. Seto, and H. Yoneyama. 1h-pyrazolo[1,5-b]-1,2,4triazole compound, coupler and silver halide color photographic. US Patent 6 995 273, assigned to Fuji Photo Film Co., Ltd. (Kanagawa-ken, JP), 7 February 2006.

25. D. Brennecke and B. Weber. Production of emulsion based on tabular silver chloride, with increased gradation. DE Patent 19 731 576, assigned to Agfa Gevaert Ag (De), 28 January 1999.

26. P. Bergthaller, J. Siegel, and H.-U. Borst. Photographic silver halide material. US Patent 6 498 003, assigned to Agfa-Gevaert (BE), 24 December 2002.

27. S. Ishiguro, Y. Fuseya, T. Heki, and A. Mitsui. Silver halide photographic light-sensitive material. US Patent 4 397 943, assigned to Fuji Photo Film Co., Ltd. (Kanagawa, JP), 9 August 1983.

28. S. Ishiguro, T. Heki, A. Mitsui, and Y. Fuseya. Light-sensitive photographic silver halide material. DE Patent 3 223 316, assigned to Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan, 5 January 1983.

29. O. Vogl and C. Zhang. 2(2-Hydroxyphenyl)2H-benzotriazole compounds and homopolymers or copolymers thereof. US Patent 5 099 027, assigned to PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA), 24 March 1992.

30. K. Shuhaibar and F. A. Rasoul. Ultraviolet light absorbing benzotriazolylbenzophenone compounds and their copolymerizable derivatives. GB Patent 2 232 667, assigned to Kuwait Institute for Scientific Research, Kuwait, 19 December 1990.

31. F. A. Rasoul and K. Shuhaibar. Naphthylbenzotriazole UV light absorbers for plastics. GB Patent 2 237 567, assigned to Kuwait Institute for Scientific Research, Kuwait, 8 May 1991.

32. K. F. Shuhaibar, F. A. Rasoul, H. Pasch, and A. Mobasher. “Synthesis and characterization of polymers containing naphthyl-2H-benzotriazoles. 1. Monomer synthesis and characterization.” *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*: vol. 193, 1991, pp. 147–158.

33. F. A. Rasoul, H. Pasch, K. F. Shuhaibar, and A. Attari. “Synthesis and characterization of polymers containing naphthyl-2H-benzotriazoles. 2. Polymer synthesis and characterization.” *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*: vol. 193, 1991, pp. 159–167.

34. H. Pasch, K. F. Shuhaibar, and S. Attari. “A comparative study on polymers containing different ultraviolet stabilizer moieties.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 42, 1991, pp. 263–271.

35. L. Stoeber, A. Sustic, W. J. Simonsick, Jr., and O. Vogl. “Functional polymers 65. Synthesis and brief characterization of surface active 2(2-hydroxyphenyl)2H-benzo-triazole ultraviolet stabilizers.” *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*: A37(9), 2000, pp. 943–970.

36. H. Faubl. UV blocking lenses and material containing benzotriazoles and benzophenones. US Patent 6 244 707, assigned to Wesley Jessen Corporation (Des Plaines, IL), 12 June 2001.

37. S.-G. Hong. Crosslinkable UV absorbing agent for UV absorbing lens. US Patent 6 914 086, 5 July 2005.

38. C. A. Schneider and T. C. Rees. Halogenated polymers stabilized with triazoles. US Patent 4 274 997, assigned to The Sherwin-Williams Company (Cleveland, OH), 23 June 1981.

39. R. Gras. Blocked polyisocyanates, a process for their preparation, and their use. US Patent 6 437 074, assigned to Huels Aktiengesellschaft (Marl, DE), 20 August 2002.

40. E. König, H. Casselmann, F. Kobelka, and K.-A. Foster. At least partially blocked organic polyisocyanates, a process for their preparation and their use in coating compositions. US Patent 5 350 825, assigned to Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE), 27 September 1994.

41. G. Kurek, E. König, K. Nachtkamp, and T. Engbert. Polyisocyanates blocked with 3,5-dimethyl-1,2,4-triazole. US Patent 6 005 046, assigned to Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE), 21 December 1999.

42. E. König, B. Baumbach, and C. Füssel. Polyisocyanates blocked with epsilon-caprolactam and either diisopropylamine or 1,2,4-triazole, their preparation and use. US Patent 6 723 817, assigned to Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE), 20 April 2004.

43. M. Onizawa. Method for crosslinking of isoprene-isobutylene rubber, ethylene-propylene-diene rubber containing ethylidenenorbornene as unsaturated component, or mixture thereof; and crosslinked rubber product obtained by said method. US Patent 6 403 713, 11 June 2002.

44. A. Dobbelstein, H. D. Hille, and H. Holfort. Terephthalic trimellitic polyesterimides for electric insulation. DE Patent 1 937 311, assigned to Herberts, Dr. Kurt, und Co., 18 February 1971.

45. A. Dobbelstein, H. D. Hille, and H. Holfort. Thermosetting insulating varnishes for coating electrical conductors. DE Patent 1 966 084, assigned to Herberts, Dr. Kurt, und Co., 23 September 1971.

46. J. Seo, J. Kang, K. Cho, and C. E. Park. "Synthesis of polyimides containing triazole to improve their adhesion to copper substrate." *Journal of Adhesion Science and Technology*: vol. 16, no. 13, 2002, pp. 1839–1851.

47. R.-W. Lee, G. F. Walker, and A. Viehbeck. "Formation of polyimide-Cu complexes: Improvement of direct Cu-on-PI and PI-on-Cu adhesion." *Journal of Adhesion Science and Technology:* vol. 9, 1995, pp. 1125–1141.

48. C. K. Ku, C. H. Ho, and Y. D. Lee. "Synthesis of polyimides containing pyridine or triazole moiety to improve their adhesion to sputter-deposited copper." *Journal of Adhesion Science and Technology:* vol. 19, no. 11, 2005, pp. :909–925.

49. S. M. Song, C. E. Park, H. K. Yun, C. S. Hwang, S. Y. Oh, and J. M. Park. "Adhesion improvement of epoxy resin copper lead frame joints by azole compounds." *Journal of Adhesion Science and Technology*: vol. 12, no. 5, 1998, pp. 541–561.

50. R. L. Sung and B. H. Zoleski. Polyoxyalkylene polyamine triazole complexes. US Patent 4 464 276, assigned to Texaco Inc., USA, 7 August 1984.

51. A. Kotone, T. Hori, M. Hoda, and Y. Nakane. Corrosion inhibition of metals in acidic solutions. JP Patent 48 089 141, assigned to Sakai Chemical Industry Co., Ltd., 21 November 1973.

52. M. C. Bernard, E. Dauvergne, M. Evesque, M. Keddam, and H. Takenouti. "Reduction of silver tarnishing and protection against subsequent corrosion." *Corrosion Science*: vol. 47, 2005, pp. 663–679.

53. R. V. Subramanian. "Electroinitiated polymerization on electrodes." In: *Electric Phenomena in Polymer Science, volume 33 of Advances in Polymer Science*. Berlin: Springer-Verlag Berlin, 1979. pp. 33–58.

54. G. Mengoli. “Feasibility of polymer film coatings through electroinitiated polymerization in aqueous medium.” In: *Electric phenomena in polymer science, volume 33 of Advances in Polymer Science*. Berlin: Springer-Verlag Berlin, 1979. pp. 1–31.

55. B. Trachli, M. Keddam, H. Takenouti, and A. Srhiri. “Protective effect of electropolymerized 3-amino 1,2,4-triazole towards corrosion of copper in 0.5 m nacl.” *Corrosion Science*: vol. 44, no. 5, May 2002, pp. 997–1008

56. J.-L. Yao, Y.-X. Yuan, and R.-A. Gu. “Negative role of triphenylphosphine in the inhibition of benzotriazole at the Cu surface studied by surface-enhanced raman spectroscopy.” *Journal of Electroanalytical Chemistry*: vol. 573, no. 2, December 2004, pp. 255–261.

57. H. Matsuki and R. Nishida. Aqueous epoxy resin dispersions and thermosetting coating compositions with good corrosion resistance. JP Patent 2 003 034 713, assigned to Kansai Paint Co., Ltd., Japan, 7 February 2003.

58. H. Matsuki, R. Nishida, and M. Murata. Storage-stable one-liquid waterborne epoxy resin dispersions for coatings with good thermal curability and resistance to corrosion and impact. JP Patent 2 003 253 004, assigned to Kansai Paint Co., Ltd., Japan, 10 September 2003.

59. T. Miyoshi, A. Matsuzaki, K. Sasaki, K. Okai, T. Sakamoto, N. Yoshimi, M. Yamashita, and M. Murata. Environmentally friendly corrosion-resistant precoated steel sheet and its manufacture. JP Patent 2 004 162 097, assigned to JFE Steel Corp., Japan; Kansai Paint Co., Ltd., 10 June 2004.

60. H. Yang and W. J. van Ooij. “Plasma-treated triazole as a novel organic slow-release paint pigment for corrosion control of AA2024-T3.” *Progress in Organic Coatings*: vol. 50, no. 3, August 2004, pp. 149–161.

61. G. K. Williams, S. P. Burns, and I. B. Mishra. Gas generating compositions. WO Patent 2 005 035 466, assigned to Automotive Systems Laboratory, Inc., USA, 21 April 2005.

62. G. K. Williams and R. J. Matlock. Gas generant and manufacturing method thereof. WO Patent 2 005 097 711, assigned to Automotive Systems Laboratory, Inc., USA, 20 October 2005.

63. B. K. Hamilton. Phase-stabilized ammonium nitrate. US Patent 6 872 265, assigned to Autoliv ASP, Inc. (Ogden, UT), 29 March 2005.

64. K. Wermann, H. J. Bauer, M. Hartmann, G. Globig, G. Schwarz, and I. Seewald. Polymeric triazole herbicides. DD Patent 224 203, assigned to VEB Fahlberg-List, Ger. Dem. Rep., 3 July 1985.

65. M. Hartmann, D. Kohrs, and K. Wermann. "Biocidal polymers. X. Synthesis and hydrolytic behavior of polymers with pendantly bound 3-amino-1,2,4-triazole." *Acta Polymerica*: vol. 36, 1985, pp. 185–187.

10

بوليميرات پولي (أوكساديازول)

أوّل ما وُصفت بوليميرات پولي (1،3،4-أوكساديازول) (PODA) كان في عام 1961[1]. غالباً ما ترتبط كِسارة الأوكساديازول بالوحدات العطريّة، ومع ذلك فقد جرى وصف بوليميرات PODA ذات روابط أليفاتيّة، ودرجات انصهار أخفض بشكل ملموس. الأكثر شيوعاً هو الإيزومير 1،3،4-أوكساديازول، وتمتلك المركّبات المتعلّقة به حلقة 1،2،4-أوكساديازول، أو حلقة 1،2،5-أوكساديازول، أو حلقة ثيازول، أوحلقة أوكسازول، أوحلقة إيزوثيازول، أو حلقة إيزوأوكسازول أو حلقة ثيوفين في السلسلة الرئيسيّة. تجد بوليميرات PODA استعمالاً في التطبيقات المتقدّمة وذلك نظراً إلى خواصها المثيرة للاهتمام.

لقد جرى استعراض صفّ بوليميرات PODA في الأدبيات[2-4]. كما إنّ مشتقّات 1،3،4-أوكساديازول تُستعمل في التطبيقات الطبيّة والزراعيّة، مثلاً في مجال العلاج الكيميائي أو بصفتها مبيدات للأعشاب الضارّة أو الحشرات[5,6].

1.10. المونوميرات

إنّ المونوميرات مبيّنة في الجدول (10-1) والشكل (10-1). ولقد جرى وصف مونوميرات ڤينيل ذات كِسرة أوكساديازول[7]. يبيّن الشكل (10-2) اصطناع مثل هذا المونومير. إنّ مشتقّات الأوكساديازول هذه بلّوريّة سائلة، وهي لذلك يمكن توجيهها في أحد أطوارها الوسطيّة (ميزو) (Mesophases) لتعطي مواد ذات خواص بصريّة أو كهربائيّة لامتماثلة المناحي مفيدة.

يمكن بلمرة (4،4′-تترازوليل-4″-ميثيل) ثلاثي فينيل أمين بواسطة أحماض الكلوريد ثنائيّة الوظيفة[8]. إضافة إلى ذلك، تحمل هذه المركّبات زمر ثنائي فينيل سيلان.

يستعمل 2،5-بيس-(4-كربوكسي فينيل)-1،3،4-أوكساديازول (ODCA) لتعديل پولي (ترِفتالات الإيثيلين) (PET)[11]. فعند إضافة كميّات صغيرة من ODCA بصفتها

مُركّبة حمضيّة عند التغذية المونوميريّة لتصنيع PET، ترتفع درجة حرارة الانتقال الزجاجي. تُظهر البوليميرات المشتركة المحتوية على ODCA انحلاليّة أعلى في الأسيتون، من مجرّد بوليميرات PET الصرِفة.

الجدول (10-1): مونوميرات في حالة بوليميرات پولي (1،3،4-أوكساديازول)

المونومير	المراجع
p-فينيلين -5،5′-تترازول	1
حمض 1،4-بنزين ثنائي كربوكسيميدك ثنائي هيدرازيد	1
كلوريد إيزوفتالويل	1
حمض 4،4′-ثنائي فينيل إيثر ثنائي كربوكسيليك	9
2،2′-(أوكسي ثنائي -1،4-فينيلين) بيس [5-(4-فلوروفينيل)-1،3،4-أوكساديازول]	10
1،5-نفتالين ديول	10
(4،4′-تترازوليل -4″-ميثيل) ثلاثي فينيل أمين	8
2،5-بيس -(4-كربوكسي فينيل)-1،3،4-أوكساديازول	11

1،4- فينيلين -5،5′- تترازول

كلوريد إيزوفتالويل

حمض 1،4-بنزين ثنائي كربوكسيميدك ثنائي هيدرازيد

حمض 4′4-ثنائي فينيل إيثر ثنائي كربوكسيليك

2،2′-(أوكسي ثنائي -1،4- فينيلين) بيس [5-(4- فلوروفينيل)-1،3،4- أوكساديازول]

Ar =

الشكل (10-1): مونوميرات تستعمل في PODA

الشكل (10-2): اصطناع مونومير أوكساديازول قابل للتشبيك التصالبي [7]

2.10. البلمرة والتصنيع

يمكن اصطناع بوليميرات PODA بإحدى الطريقتين التاليتين [4]:

- تكوين كِسَر أوكساديازول أثناء اصطناع البوليمير، في الغالب عن طريق بوليمير طليعي.
- تكاثف مونوميرات تمتلك كِسَر أوكساديازول على نحو سابق.

1.2.10. البلمرة بالتكاثف

في البداية كان اصطناع PODA يجري بتفاعل مركّب بيس تيترازول مع كلوريد ثنائي حمض عطري، مثل p-فينيلين-5،5′- تيترازول وكلوريد الإيزوفتالويل [1]. التفاعل مبيّن في الشكل (10-3). إلا أن البوليميرات التي نحصل عليها باتباع هذه الطريقة تعاني من الانحلاليّة، وارتفاع الوزن الجزيئي [4].

الشكل (3-10): اصطناع PODA من بيس تيترازول وكلوريد ثنائي الحمض العطري

لقد جرى ذكر طريقة أخرى تتمثّل في تكاثف مركّبات بيس-(أميدرازون) مع مركّبات كلوريد ثنائي الحمض، متبوعاً بإزالة ضمن جزيئيّة للنشادر، أو بتكاثف مركّبات بيس-(أميدرازون) مثل حمض 1،4-بنزين ثنائي كربوكسيميدك ثنائي هيدرازيد مع أحماض ثنائي كربوكسيليك بتفاعل من مرحلة واحدة. إلاّ أنّه ليس من اليسير الحصول على مونوميرات بيس-(أميدرازون).

لهذا السبب يُفضّل إجراء تفاعل على مرحلتين لمركّبات ثنائي الهيدرازيد مع حمض كلوريد ثنائي كربوكسيليك لتكوين بوليميرات پولي (هيدرازيد) في المرحلة الأولى. ويمكن استعمال تنوّع واسع من الكِسَر العطريّة[12]. وفي الخطوة الثانية، يُنجز التحلّق إلى PODA بتحلّق مع نزع الماء عند $300^{o}C$ في الخلاء، أو بتطبيق مذيبات نازعة للماء. وبأسلوب مماثل يمكن صب أو غزل پولي (هيدرازيد) المرحلي، ثُم تُحوّل المادّة المصنوعة إلى PODA.

يعتمد تفاعل التحلّق مع نزع الماء على البنية المورفولوجيّة للبوليمير الطليعي[13]. يمكن أن يحدث تفكّك بتفاعل جانبي مما يؤدّي إلى خفض الخواص الميكانيكيّة.

الشكل (10-4): اصطناع البوليميرات المشتركة من إيثيل كاربازول أوكسادیازول [14]

يمكن اصطناع PODA ذي نوع واحد من الكِسَر العطريّة بتفاعل حمض عطري ثنائي كربوكسيليك مع سلفات هيدرازين، كما هو مُثبتٌ في حالة حمض ′4،4-ثنائي فينيل إيثر ثنائي كربوكسيليك. بهذه الطريقة يجري الحصول على پولي (′4،4-ثنائي فينيل إيثر -1،3،4-أوكساديازول) (POD-DPE). يجري التفاعل في بولي (حمض الفوسفور) (PPA). يجب ضبط شروط التفاعل بدقّة، وإلاّ واجهنا تنوّعاً واسعاً في الوزن الجزيئي وفي البنية الجزيئيّة الضخمة [9]. ترجع الحساسيّة العالية لشروط التفاعل إلى اللزوجة العالية لوسط التفاعل، ولتفاعلات التفكّك التي تُسبّبها حموضة المذيب، وللتفاعلات الثانويّة. يمكن اصطناع البوليمير الطليعي بتفاعل بلمرة بالتكاثف في المجال من $20^{o}C$– إلى $0^{o}C$ [15]. يُستعمل N-ميثيل-2-بيروليدون بصفته مذيباً، ويستعمل كلوريد الليثيوم بصفته مذيباً مشتركاً. ترتبط درجات حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمير الطليعي مع لزوجته الجوهريّة، ومن ثَمّ مع وزنه الجُزَيْئي. يُسبّب استعمال سلفات الهيدرازين في التفاعل سلفنة جُزَيْئيّة للبوليمير [16]. في الحقيقة، يمكن الحصول على بوليميرات قابلة للانحلال.

يمكن تحضير بوليميرات مشتركة تمتلك زمر كاربازول وزمر أوكساديازول مباشرة في السلسلة الرئيسية، أي بولي [3،6-N-إيثيل كاربازول -1،3،4-أوكساديازول -2،5-ثنائي إيل] من حمض N-إيثيل كاربازول -3،6-ثنائي كربوكسيليك وهيدروكلوريد الهيدرازين [14]. يجري التفاعل عند $140^{o}C$ في PPA. يبيّن الشكل (10-4) هذا الاصطناع.

H_3C — N—N — O — CH_3

Br_2, CCl_4

BrH_2C — N—N — O — CH_2Br

$(CH_3)_2S$

$Br^-(H_3C)_2S^+CH_2$ — N—N — O — $CH_2S^+(CH_3)_2Br^-$

OH^-

N—N — O

الشكل (10-5): البوليميرات المشتركة من أوكساديازول فينيلين ڤينيلين [17]

يمكن إدخال كِسرة الأوكساديازول في السلسلة الرئيسيّة من بولي (p-فينيلين ڤينيلين) (PPV) باتباع متتالية من عدّة خطوات [18,17]. يبيّن الشكل (10-5) مُخطّط التفاعل. يجري الحصول على أوليغوميرات قابلة للانحلال في كلٍّ من الكلوروفورم ورباعي هيدروفوران. ويمكن تحضير بوليميرات مشتركة متناوبة من 9،9-ثنائي أوكتيل فلورين والأوكساديازول باتباع طريق التيترازول أو تفاعل تقارن سوزوكي (Suzuki) [19]. يتمتّع طريق التيترازول بميِّزة إمكان تحضير بوليميرات PODA ذات بنى جيّدة التعريف، وذلك مقارنةً بطرائق تحضير أخرى. تُبدي البوليميرات المشتركة درجات حرارة تفكّك حوالى $430^{o}C$.

يمثّل الشكل (10-6) بوليميرات متألّقة كهربائياً تحمل كِسرة أوكساديازول [20]. يتمتّع PPV الأوليغوميري بخواص نقل إلكترونات مُحسّنة، وذلك بسبب وجود نتروجين منقوص الإلكترون في الأوكساديازول [21]. تبدي بوليميرات PODA المحتوية على الفلور إصداراً للضوء الأزرق [22]. يبيّن الشكل (10-6) اصطناع بولي ((2،5-بيس-(5-هكسيل أوكسي فينيل)-1،3،4-أوكساديازول)-2،2-ثنائي إيل-ڤينيلين-alt-1،4-فينيلين ڤينيلين(POOXPV)). إنّه قابل للانحلال في المذيبات العضويّة، ومستقرٌ حرارياً حتّى $400^{o}C$.

پولي(فينيلين -1،3،4- أوكساديازول - فينيلين - هيكسافلوروإيزوبروبيليدين)

پولي [(2،5- ثنائي فينيلين -1،3،4- أوكساديازول)-4،4′- ڤينيلين]   (OPPV)

POOXPV

بوليمير متناوب أوكساديازول - ألكوكسي فينيلين

الشكل (10-6): بوليميرات تحتوي على الأوكساديازول متألّقة ضوئياً [20]

يمكن الحصول على بوليميرات مشتركة عشوائيّة عن طريق السماح بتفاعل مزيج من حمض ترفتاليك وإيزوفتاليك مع الهيدرازين [24]. الوزن الجزيئي للبوليميرات التي يجري الحصول عليها من هذا الطريق أعلى من الوزن الجزيئي للبوليميرات التي يجري الحصول عليها من كلوريد الأحماض الموافقة.

تؤدّي البلمرة بالتكاثف لحمض ترفتاليك، وثنائي ميثيل ترفتالات وسلفات الهيدرازين إلى تكوّن بوليميرات مشتركة من p-فينيلين أوكساديازول\N-ميثيل هيدرازيد [25]. تجري العمليّة في حمض الكبريت المدخّن.

زمرة الأوكساديازول موجودة أصلاً في 2،2′-(أوكسي ثنائي-1،4-فينيلين)بيس [5-(4-فلوروفينيل)-1،3،4-أوكساديازول]، انظر الشكل (10-1). يُكاثف المركّب في مركّبات نافتالين ديول متنوّعة مثل 1،5-نافتالين ديول لينتُجَ من ذلك أنواعٌ من PODA [10]. جميع البوليميرات مواد لا متبلّرة، وبعضها يقبل الانحلال في مذيبات لا بروتونيّة. يمكن تكاثف مركّبات 2،7-ثنائي برومو -9H-فلورين الخاضعة للألكلة ذات وحدات كاربازول وأوكساديازول متدليّة بوجود محفّزات نيكل [26,27].

يُسمّى هذا النوع من البلمرة باسم تقارن ياماموتو (Yamamoto) [28,29]. تُبدي البوليميرات المحضّرة وفق تقارن ياماموتو درجة أعلى من البلمرة من تلك المحضّرة بتفاعل هِك (Heck) [30].

2.2.10. البلمرة الآنيونيّة

لقد جرى إثبات أنّ 2،5-بيس-(كلوروميثيل)-1،3،4-أوكساديازول يمكن أن يخضع لبلمرة آنيونيّة. إذْ يتكوّن بولي (1،3،4-أوكساديازول-2،5-ثنائي إيل-1،2-ڤينيلين) بوجود كحولات الصوديوم[31]، ولكن لا يمكن التحكّم بالتفاعل حتّى في درجات حرارة منخفضة جدّاً مثل $-40^{o}C$. عوضاً عن ذلك، يمكن التحكّم بهذا التفاعل المولّد للحرارة بإجراء البلمرة عند سطح بيني تولوين\ماء مع بروميد رباعي بوتيل الفوسفونيوم بصفته مُحفّز انتقال الطور. الآليّة مبيّنة في الشكل (10-7).

تشبه آليّة التفاعل هذه، طريق بلمرة غيلش (Gilch) [32]. تُبدي البوليميرات الناتجة أوزاناً جزيئيّة أعلى بشكل ملموس، وتمتلك عيوباً بنيويّة أقلّ من تلك التي يجري تحضيرها عن طريق البلمرة بالتكاثف.

3.2.10. السلفنة

يمكن سلفنة بوليميرات PODA بيسر باستعمال حمض الكبريت. وبالمقابل لا تنجح السلفنة باستعمال حمض كلور الكبريت ثلاثي ميثيل سيليل إستر. يمكن تحقيق درجة سلفنة من 1.0 إلى 4.0. لا تقبل بوليميرات PODA المسلفنة بكِسَر $C(CF_3)_2$ الانحلال في الماء حتّى عند درجة سلفنة قدرها 2.0 [33].

الشكل (7-10): البلمرة الآنيونيّة لـــ 2،5- بيس - (كلوروميثيل) - 1،3،4- أوكساديازول

3.10. الخواص

تُبدي بوليميرات PODA العطريّة استقراراً حرارياً تمكن إعادته إلى كلٍّ من الوحدة العطريّة ووحدة الأوكساديازول. يزداد الاستقرار الحراري مع ازدياد المحتوى من كِسَر p-فينيلين في السلسلة الرئيسيّة للبوليمير [24].

علاوة على ذلك، فهي تُبدي خواص مرغوبة أخرى مثل استقرار جيّد تجاه التحلّل المائي، ودرجات انتقال زجاجي مرتفعة، وثوابت عزل كهربائي منخفضة، وخواص ميكانيكيّة جيّدة. يمكن الحصول على أغشية PODA مرنة فقط عندما تكون اللزوجة الأصيلة للبوليميرات أعلى من $2.7\,dl\,g^{-1}$ [24]. يمكن تفصيل PODA لإعطائه خواص بلّورات سائلة.

لا تقبل بوليميرات PODA الكاملة العطريّة الانحلال في المذيبات العضوية، بل تنحلّ فقط في الأحماض القويّة، مثل حمض الكبريت، أو حمض الكلورو سلفونيك، أو حمض ميثان سلفونيك. ولكنّ بإدخال مستبدِلات في السلسلة الجانبيّة، تتحسّن قابليّة الانحلال في المذيبات العضويّة تحسّناً ملموساً.

الموصليّة الكهربائيّة لبوليميرات p-PODA عند درجة حرارة الغرفة هي حوالى $10^{22}\,S\,cm^{-1}$(*)، وهي توافق قيمتها في البوليميرات العازلة الشائعة في حالتها الزجاجيّة. ولكن تُلاحظ موصليّة شاردية عند درجات حرارة تفوق $440\,K$ [34]. يمكن الحصول على بوليميرات PODA موصلة كهربائيّاً بإشابتها بمواد مانحة للإلكترونات أو موادّ مُتقبّلة لها. وتكون بعض أنواع PODA نصف ناقلة، وتُبدي خواص موصليّة ضوئيّة. وهي لذلك

(*) يجب أن تكون الموصلية الكهربائية $10^{-22}\,S\,cm^{-1}$ وإلا أصبح البوليمير ناقلاً (المترجم).

تُستعمل في التطبيقات الكهربائيّة. وتُبدي أغشية PODA خواص فصل غازات استثنائيّة[35].

الشكل (8-10): تفاعل الحلمهة وبنية البوليمير المشترك p-فينيلين أوكساديازول \ N-ميثيل هيدرازيد

4.10. تطبيقات

1.4.10. الألياف

تُبدي البوليميرات المشتركة من p-فينيلين أوكساديازول وكِسَر N-ميثيل هيدرازيد معامل شدّ ومقاومة شدّ عاليتين[25]. يبيّن الشكل (8-10) بنية البوليمير المشترك العشوائي. تجذب هذه الخواص المرموقة الاهتمام بهذه المواد في تقوية بعض السلع مثل إطارات السيّارات. لا تُظهر الخيوط المصنوعة من هذه البوليميرات أي تدهور ملحوظ تحت الشروط التي تخضع لها مواد الإطارات أثناء تصنيع الإطارات أو أثناء استعمالها. تُنافس هذه المواد في أدائها في إطارات السيّارات والحبال أداء عوامل التقوية الأخرى مثل الألياف الزجاجيّة، والفولاذ، وبوليمير بولي (p-فينيلين ترفتالاميد).

تُحضّر الألياف بسيرورة غزل مبتلّ، يجري فيها بثق بوليمير مشترك طليعي مع كِسَر N-ألكيل أوكساديازوليوم هيدروسلفات في حمض الكبريت أو الأوليوم في وسط تخثّر مائي. هناك تتكوّن ألياف، ويمر البوليمير المشترك بتفاعل حلمهة ليعطي الهيدرازيد والأوكساديازول[36].

لذلك تسمّى هذه السيرورة باسم تفاعل الغزل. ولقد جرى كشف السريّة عن تفاصل إجرائيّة الغزل هذه. ولمّا كان رأس الغزل، وغيره من التجهيزات على تماس مع حمض الكبريت المركّز وجب أن تُصنع من مواد مُقاوِمة للحموض [37].

2.4.10. الأغشية الفاصلة

لقد جرت دراسة بوليميرات PODA المسلفنة المحتوية على الفلورين في التطبيقات باعتبارها أغشية تبادل بروتونات في خلايا الوقود ذات الكهرليت البوليميري [38]. البوليمير مستقرٌ حراريّاً استقراراً عالياً، ويظهر استقراراً مُحسّناً تجاه التأكسد. ألا أن الموصليّة البروتونيّة هي حوالى $10^{-3}\,\mathrm{S\,cm^{-1}}$، وهي أصغر بخمسين مرّة من تلك الموافقة لأغشية Nafion®.

3.4.10. المُحسّات

بنثر هباب الفحم في بوليمير POD-DPE، يمكن الحصول على مواد مركّبة ناقلة. يحسّن هباب الفحم الاستقراريّة الحراريّة. تنخفض الممانعة النوعيّة بوجه مستمر مع ازدياد الضغط. وعلاوة على ذلك، تبدي المادّة المركّبة سلوك أنصاف نواقل نموذجية، مميّزة بزيادة الموصليّة مع ارتفاع درجة الحرارة[39]. إنّ الخواص الحراريّة والكهربائيّة والحساسيّة للضغط تجعل هذا المركّب مرشحاً جيّداً لتصنيع مُحسّات الضغط في درجات حرارة محيطة مرتفعة.

4.4.10. التجهيزات المُصدرة للضوء

يجد عددٌ من مشتقات الأوكساديازول، التي هي ليست بوليميرات بالضرورة، استعمالاً له في التجهيزات المُصدرة للضوء[40]. يُبرَّر هذا بكون زمرة الأوكساديازول واحدة من أفضل البنى الناقلة للإلكترونات[20]. المادّة الشائعة هي 2-(4-بيفينيليل)-5-(4-ترت-بوتيل فينيل)-1،3،4-أوكساديازول (PBD) وهي تؤدي دور مادّة ناقلة للإلكترونات. إنّ PBD ليس بوليميراً، بل هو مركّبٌ منخفض الوزن الجزيئي.

يؤدي پولي (N-ڤينيل كاربازول) (PVK) دور بوليمير ناقل للثقوب. ويمكن استعمال المعقّدات مثل تريس (2-فينيل بيريدين) إيريديوم بصفتها مواد ضيفة[41]. وتستعمل مزائج

من PVK وPBD بنسبة 40:100 مجتمعة مع أصبغة عضويّة[42]. ويُعدّ كلٌّ من الكومارين بإصداره للون الأزرق، والكومارين 6 المصدر للون الأخضر، وأحمر النيل المُصدر للون الأحمر، مثالاً على صباغ عضوي.

يُبدي PBD أعمار عمل قصيرة، بسبب إعادة تبلّره أو تعنقده. يؤدي ذلك إلى انفصال الطور، وتكوّن أفخاخ لحوامل الشحنات، تسبّب تثبيط إصدار الضوء. لهذا السبب، جرى اقتراح ربط بنية PBD الناقلة للإلكترونات بسلسلة بوليميريّة في مادّة لا متبلورة. وفي هذا السياق جرى ذكر بوليميرات پولي (ميتاكريلات الميثيل) مع زمر أوكساديازول جانبيّة[43]. يمكن لزمرة الأوكساديازول أن تكون جزءاً من السلسلة البوليميريّة الرئيسيّة، إلى جانب كِسَر كاربازول أو كِسَر فينيلين ڤينيلين[17,14].

لقد جرى وصف مونوميرات أوكساديازول قابلة للتشبيك التصالبي ذات وحدات أكريليك متدلّية[7]. الاصطناع مبيّن في الشكل (10-2). يمكن توجيه الجزيئات، ومن ثَم تجميدها بالبلمرة أو بعمليّة تشبيك تصالبي، مُولّدة بذلك مادّة ذات خواص غير متماثلة المناحي.

يمكن بلمرة مونوميرات الڤينيل مع كِسَر أوكسازول متدلية بلمرة مشتركة مع مونوميرات أخرى مثل PVK. تعطي 2- فينيل-5-4-[(4-ڤينيل فينيل)ميثوكسي]فينيل-1،3،4-أوكساديازول و2-(4-ترت-بوتيل فينيل)-5-4-[(4-ڤينيل فينيل)ميثوكسي]فينيل-1،3،4-أوكساديازول أمثلة على ذلك[44]. بهذه الطريقة توجد كِسَر نقل الشحنة في الزمر الجانبيّة للبوليميرات. تعطي عمليّة البلمرة المشتركة بوليميرات مشتركة متجانسة من الناحية الإحصائيّة، في طيف واسع من التركيبات، ومن ثَم خواص نقل للشحنات قابلة للتوليف. ولأنّ درجات حرارة الانتقال الزجاجي لهذه البوليميرات المشتركة مرتفعة، ليس هناك أيّة إمكانيّة لانفصال طور وحدات الأوكساديازول عبر إعادة التبلّر. لقد جرى صنع تجهيزات وحيدة الطبقة مُشابة بالصباغ مُصدرة للضوء الأزرق والأخضر والبرتقالي.

بديلاً لما سبق، فقد جرى اصطناع مركّبات شجريّة التشعبّ أو نجميّة تحتوي على الأوكساديازول، قادرة على تكون زجاج مستقر[45]. ولقد جرى استعراض الطرائق العامّة حول كيفيّة اصطناع هذا النوع من البوليميرات في الأدبيّات[46].

5.4.10. طلائع الغرافيت

يمكن غرفَتَةُ أنـــواع PODA العاليـــة العطريّـــة، مثل بولـــي (p-فينيلين -1،3،4-أوكساديازول) لتعطي غرافيتاً عالي النوعيّة[47]. تجري عمليّة الغرفَتَة عند درجات حرارة $3000^{o}C - 2800$. من أغشية PODA المعالجة عند $3000^{o}C$ تمّ الحصول على موصليّة كهربائيّة في المجال $S cm^{-1}$ $1.4\ 10^{4} - 1.8\ 10^{4}$. كما جرى الحصول على ألياف غرافيتيّة تتمتّع بخواص ميكانيكيّة ممتازة[48].

5.10. الموردّون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (10-2) الموردّين والعلامات التجاريّة. ويبيّن الجدول (10-3) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (10-2): أمثلة على بوليميرات PODA المتوفرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتج	ملاحظات
Oxalon®	Gordono KHIMVOLOKNO	ألياف بولي (أوكساديازول)

الجدول (10-3): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
Apical ® بولي (إيميد)[42]	Kaneka
Kapton ® بولي (إيميد)[42]	Dupont-Toray Co., Ltd.
Multiposit ® XP-9500 راتنج إيبوكسي متصلّد حرارياً[42]	Shipley Company Inc.
Mylar ® (Series) بولي (ترفتالات الإيثيلين)[42]	Dupont
Oxalon® ألياف بولي (أوكساديازول)[4]	Gordono KHIMVOLOKNO
Ultem® 6050 بولي (إيثر إيميد سلفون)[42]	General Electric
Upilex® 6050 بولي (إيميد)[42]	Ube Industries, Ltd

6.10. الأمان

بعض المركّبات المونوميريّة المحتوية على كِسَر أوكساديازول معروفة بكونها تسبّب التخرّش. ومن جهة أخرى يُستخدم هذا الصفّ من المواد في تطبيقات طبيّة.

المراجع

1. C. J. Abshire and C. S. Marvel. "Some oxadiazole and triazole polymers." *Makromoleculare Chemie*: vols. 44-46, 1961, pp. 388–397.

2. P. E. Cassidy and N. Fawcett. "Thermally stable polymers: Polyoxadiazoles, polyoxadiazole-*N*-oxides, polythiazoles, and polythiadiazoles." *Journal of Macromolecular Science. Reviews in Macromolecular Chemistry*, C17 (2), 1979, pp. 209–266.

3. M. J. Nanjan. *Polyhydrazides and polyoxadiazoles*. InH.F.Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, editors, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, 1988. vol. 12, pp. 332-339.

4. B. Schulz, M. Bruma, and L. Brehmer. "Aromatic poly(1,3,4-oxadiazole)s as advanced materials." *Advanced Materials*: vol. 9, 1997, pp. 601–613.

5. S. G. Kucukguzel, I. Kucukguzel, E. Tatar, S. Rollas, F. Sahin, M. Gulluce, E. De Clercq, and L. Kabasakal. "Synthesis of some novel heterocyclic compounds derived from diflunisal hydrazide as potential anti-infective and anti-inflammatory agents." *European Journal of Medicinal Chemistry*: vol. 42, no. 7, July, 2007, pp. 893–901.

6. Y.-P. Luo and G.-F. Yang. "Discovery of a new insecticide lead by optimizing a target-diverse scaffold: Tetrazolinone derivatives." *Bioorganic and Medicinal Chemistry*: vol.15, no. 4, February 2007, pp.1716–1724.

7. P. Kirsch and A. Hahn. Oxadiazole derivative and its use as charge transport and light emitting material. US Patent 6 863 841, assigned to Merck Patent GmbH (Darmstadt, DE), 8 March 2005.

8. R.-H. Lee, H.-F. Hsu, L.-H. Chan, and C.-T. Chen. "Synthesis and electroluminescence properties of a novel tetraphenylsilane-oxadiazole-diphenyl(para-tolyl)amine polymer." *Polymer*: vol. 47, no. 20, September 2006, pp. 7001–7012.

9. D. Gomes, C. Borges, and J. C. Pinto. “Effects of reaction variables on the reproducibility of the syntheses of poly-1,3,4-oxadiazole.” *Polymer*: vol. 45, no. 15, July 2004, pp. 4997–5004.

10. F. A. Bottino, G. Di Pasquale, and A. Pollicino. “Synthesis and characterization of new poly(arylene ether 1,3,4-oxadiazole)s based on dihydroxynaphthalene isomers.” *Polymer Bulletin*: vol. 45, 2000, pp. 345–350, 2000.

11. C. C. McDowell, J. M. Partin, B. D. Freeman, and G. W. McNeely. “Acetone solubility and diffusivity in poly(ethylene terephthalate) modified with low levels of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, isophthalic acid, and 2,5-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole.” *Journal of Membrane Science*: vol. 163, no. 1, October 1999, pp. 39–49.

12. J. W. Connell, P. M. Hergenrother, and P. Wolf. Poly(1,3,4-oxadiozoles) via aromatic nucleophilic displacement. US Patent 5 118 781, assigned to Administrator of the National Aeronautics and Space Administration (Washington, DC), 2 June 1992.

13. E. Leibnitz. “Zur Optimierung der Synthese von Poly(*p*-phenylen-1,3,4-oxadiazol) in Oleum (Optimization of preparation of poly(*p*-phenylene-1,3,4 oxadiazole) in oleum).” *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*: vol. 204, 1993, pp. 101–110.

14. P. Denisevich, Jr., A. H. Schroeder, V. P. Kurkov, and S. Suzuki. Carbazole oxadiazole electroactive polymers. US Patent 4 597 896, assigned to Chevron Research Company (San Francisco, CA), 1 July 1986.

15. D. Gomes, S. P. Nunes, J. Carlos Pinto, and C. Borges. “Synthesis and characterization of flexible polyoxadiazole films through cyclodehydration of polyhydrazides.” *Polymer*: vol. 44, no. 13, June 2003, pp. 3633–3639.

16. D. Gomes, J. Roeder, M. L. Ponce, and S. P. Nunes. “Characterization of partially sulfonated polyoxadiazoles and oxadiazole-triazole copolymers.” *Journal of Membrane Science*: vol. 295, nos. 1-2, May 2007, pp. 121–129.

17. S. Yin, J. Peng, C. Li, W. Huang, X. Liu, W. Li, and B. He. “Heterocycle-substituted poly(*p*-phenylene vinylene) for light-emitting devices.” *Synthetic Metals*: vol. 93, no. 3, March 1998, pp. 193–195.

18. Z. Wang, S. Yin, X. Yang, Z. Sun, X. Xu, and X. Zhang. “Interchain charge-transfer states in poly[(2,5-diphenylene-1,3,4-oxadiazole)-4,4’-vinylene] (O-PPV) oligomer.” *Chemical Physics Letters*: vol. 307, nos. 1-2, June 1999, pp. 75–80.

19. J. Ding, M. Day, G. Robertson, and J. Roovers. “Synthesis and characterization of alternating copolymers of fluorene and oxadiazole.” *Macromolecules*: vol. 35, no. 9, April 2002, pp. 3474–3483.

20. L. Akcelrud. “Electroluminescent polymers.” *Progress in Polymer Science*: vol. 28, no. 6, June 2003, pp. 875– 962.

21. X. Yang, Y. Hua, S. Yin, Z. Wang, Y. Hou, Z. Xu, X. Xu, J. Peng, and W. Li. "A novel oligomer poly(phenylene vinylene) derivative containing oxadiazole segment." *Synthetic Metals*: vols. 111-112, June 2000, pp. 455–457.

22. Q. Pei and Y. Yang. "Bright blue electroluminescence from an oxadiazole containing copolymer." *Advanced Materials*: vol. 7, no. 6, 1995, pp. 559–561.

23. S.-Y. Song, M. S. Jang, H.-K. Shim, I.-S. Song, and W.-H. Kim. "New soluble light-emitting diode polymer containing oxadiazole unit." *Synthetic Metals*: vol. 102, nos. 1-3, June 1999, pp. 1116–1117.

24. E. R. Hensema, J. P. Boom, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders. "Two reaction routes for the preparation of aromatic polyoxadiazoles and polytriazoles: Syntheses and properties." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 32, no. 3, 1994, pp. 513–525.

25. H. C. Bach, F. Dobinson, K. R. Lea, and J. H. Saunders. "High-strength/highmodulus fibers of *p*-phenylene oxadiazole/*n*-methyl hydrazide copolymers – a new class of high-performance organic materials." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 23, no. 7, 1979, pp. 2125–2131.

26. Y. Jin, J. Y. Kim, S. H. Park, J. Kim, S. Lee, K. Lee, and H. Suh. "Syntheses and properties of electroluminescent polyfluorene-based conjugated polymers, containing oxadiazole and carbazole units as pendants, for LEDs." *Polymer*: vol. 46, no. 26, December 2005, pp. 12158–12165.

27. S.-J. Lee, J. R. Gallegos, J. Klein, M. D. Curtis, and J. Kanicki. "Poly(fluorene-oxadiazole) copolymer-based light-emitting devices on a plastic substrate." *Synthetic Metals*: vol. 155, no. 1, October 2005, pp. 1–10.

28. T. Yamamoto. "Electrically conducting and thermally stable π-conjugated poly(arylene)s prepared by organometallic processes." *Progress in Polymer Science*: vol. 17, no. 6, 1992, pp. 1153–1205.

29. A.-D. Schlüter and G. Wegner. "Palladium and nickel catalyzed polycondensation -the key to structurally defined polyarylenes and other aromatic polymers." *Acta Polymerica:* vol. 44, no. 2, 1993, pp. 59–69.

30. J. A. Mikroyannidis. "Synthesis, characterization and photophysics of novel conjugated polymers with 1,3,4-oxadiazole pendant on a vinylene unit." *Synthetic Metals*: vol. 145, nos. 2-3, September 2004, pp. 271–277.

31. R. Zhang, R. Jordan, and O. Nuyken. "Preparation of poly(1,3,4-oxadiazole2,5-diyl-1,2-vinylene) via anionic mechanism." *Macromolecular Rapid Communications*: vol. 24, 2003, pp. 246–250.

32. J. Wiesecke. "Untersuchungen zum Polymerisationsmechanismus der Gilch-Reaktion." (Ph. D Thesis, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2004).

33. S. Vetter and S. P. Nunes. “Synthesis and characterization of new sulfonated poly(arylene ether 1,3,4-oxadiazole)s.” *React. Funct. Polym.*, 61(2):171–182, September 2004.

34. T. Tsutsui, Y. Fukuta, T. Hara, and S. Saito. “Electronic conduction in poly(*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazole) films.” *Polymer Journal* (Tokyo): vol. 19, 1987, pp. 719–725.

35. B. Gebben. “Thermally stable and chemically polymer membranes-aromatic polyoxadiazoles and polytriazoles.” (Ph. D Thesis, Twente University, Enschede, Holland, 1988).

36. H. C. Bach. Novel process for the preparation of fiber of arylene oxadiazole/arylene *N*-alkylhydrazide copolymer. US Patent 4 115 503, assigned to Monsanto Company (St. Louis, MO), 19 September 1978.

37. H. C. Bach. Fibers of arylene oxadiazole/arylene *N*-alkylhydrazide copolymer. US Patent 4 202 962, assigned to Monsanto Company (St. Louis, MO), 13 May 1980.

38. X. Y. Shang, D. Shu, S. J. Wang, M. Xiao, and Y. Z. Meng. “Fluorene-containing sulfonated poly(arylene ether 1,3,4-oxadiazole) as proton-exchange membrane for pem fuel cell application.” *Journal of Membrane Science*: vol. 291, nos.140–147, March 2007.

39. F. G. Souza, Jr., M. E. Sena, and B. G. Soares. “Thermally stable conducting composites based on a carbon black-filled polyoxadiazole matrix.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 93, no. 4, March 2004, pp. 1631–1637.

40. S. H. Chen, A. C.-A. Chen, J. U. Wallace, and L. Zeng. Light-emitting organic materials. WO Patent 2 007 016 454, assigned to Univ. Rochester (US); Chen Shaw H (US); Chen Andrew Chien-an (US); Wallace Jason U (US); Zeng Lichang (US), 8 February 2007.

41. S. Seo, M. Murakami, and S. Yamazaki. Organic light emitting element and light emitting device using the element. US Patent 7 199 515, assigned to Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd. (Kanagawa-ken, JP), 3 April 2007.

42. A. R. Duggal and J. D. Michael. Method for making an OLED device. US Patent 7 198 533, assigned to General Electric Company (Niskayuna, NY), 3 April 2007.

43. N. N. Barashkov, T. V. Sakhno, N. N. Alekseev, T. M. Murav’eva, L. M. Bulgakova, and L. A. Gorbunov. “Spectral and luminescence properties of copolymers of poly(methy methacrylate) and poly(allyl carbonate) with fragments of anthracene and diphenyloxadiazole.” *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*: vol. 53, 1990, pp. 386– 391.

44. X. Jiang, R. A. Register, K. A. Killeen, M. E. Thompson, F. Pschenitzka, and J. C. Sturm. “Statistical copolymers with side-chain hole and electron transport groups for single-layer electroluminescent device applications.” *Chemistry of Materials*: vol. 12, no. 9, 2000, pp. 2542 – 2549.

45. J. Bettenhausen, M. Greczmiel, M. Jandke, and P. Strohriegl. “Oxadiazoles and phenylquinoxalines as electron transport materials.” *Synthetic Metals*: vol. 91, nos. 1-3, December 1997, pp. 223–228.

46. K. Inoue. “Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers.” *Progress in Polymer Science*: vol. 25, no. 4, May 2000, pp. 453–571.

47. H. Yasujima, M. Murakami, and S. Yoshimura. “Electrical properties of pyrolytic polyoxadiazole.” *Synthetic Metals*: vol. 18, nos. 1-3, February 1987, pp. 527–530.

48. M. Murakami, K. Watanabe, and S. Yoshimura. Production of graphite fiber. JP Patent 63 256 721, assigned to Japan Res Dev Corp; Matsushita Electric Ind Co. Ltd, 24 October 1988.

10

بوليميرات پولي (أوكساديازول)

أوّل ما وُصفت بوليميرات پولي (1،3،4-أوكساديازول) (PODA) كان في عام 1961[1]. غالباً ما ترتبط كِسارة الأوكساديازول بالوحدات العطريّة، ومع ذلك فقد جرى وصف بوليميرات PODA ذات روابط أليفاتيّة، ودرجات انصهار أخفض بشكل ملموس. الأكثر شيوعاً هو الإيزومير 1،3،4-أوكساديازول، وتمتلك المركّبات المتعلّقة به حلقة 1،2،4-أوكساديازول، أو حلقة 1،2،5-أوكساديازول، أو حلقة ثيازول، أوحلقة أوكسازول، أوحلقة إيزوثيازول، أو حلقة إيزوأوكسازول أو حلقة ثيوفين في السلسلة الرئيسيّة. تجد بوليميرات PODA استعمالاً في التطبيقات المتقدّمة وذلك نظراً إلى خواصها المثيرة للاهتمام.

لقد جرى استعراض صفّ بوليميرات PODA في الأدبيات[2-4]. كما إنّ مشتقّات 1،3،4-أوكساديازول تُستعمل في التطبيقات الطبيّة والزراعيّة، مثلاً في مجال العلاج الكيميائي أو بصفتها مبيدات للأعشاب الضارّة أو الحشرات[5,6].

1.10. المونوميرات

إنّ المونوميرات مبيّنة في الجدول (10-1) والشكل (10-1). ولقد جرى وصف مونوميرات ڤينيل ذات كِسرة أوكساديازول[7]. يبيّن الشكل (10-2) اصطناع مثل هذا المونومير. إنّ مشتقّات الأوكساديازول هذه بلّوريّة سائلة، وهي لذلك يمكن توجيهها في أحد أطوارها الوسطيّة (ميزو) (Mesophases) لتعطي مواد ذات خواص بصريّة أو كهربائيّة لامتماثلة المناحي مفيدة.

يمكن بلمرة (4،4′-تترازوليل-4″-ميثيل) ثلاثي فينيل أمين بواسطة أحماض الكلوريد ثنائيّة الوظيفة[8]. إضافة إلى ذلك، تحمل هذه المركّبات زمر ثنائي فينيل سيلان.

يستعمل 2،5-بيس-(4-كربوكسي فينيل)-1،3،4-أوكساديازول (ODCA) لتعديل پولي (تِرِفتالات الإيثيلين) (PET)[11]. فعند إضافة كميّات صغيرة من ODCA بصفتها

مُركّبة حمضيّة عند التغذية المونوميريّة لتصنيع PET، ترتفع درجة حرارة الانتقال الزجاجي. تُظهر البوليميرات المشتركة المحتوية على ODCA انحلاليّة أعلى في الأسيتون، من مجرّد بوليميرات PET الصرِفة.

الجدول (10-1): مونوميرات في حالة بوليميرات پولي (1،3،4-أوكساديازول)

المونومير	المراجع
p-فينيلين -5،5′-تترازول	1
حمض 1،4-بنزين ثنائي كربوكسيميدك ثنائي هيدرازيد	1
كلوريد إيزوفتالويل	1
حمض 4،4′-ثنائي فينيل إيثر ثنائي كربوكسيليك	9
2،2′-(أوكسي ثنائي -1،4-فينيلين) بيس [5-(4-فلوروفينيل)-1،3،4- أوكساديازول]	10
1،5-نفتالين ديول	10
(4،4′-تترازوليل -4″-ميثيل) ثلاثي فينيل أمين	8
2،5-بيس -(4-كربوكسي فينيل)-1،3،4- أوكساديازول	11

كلوريد إيزوفتالويل

1،4- فينيلين -5،5′- تترازول

حمض 1،4- بنزين ثنائي كربوكسيميدك ثنائي هيدرازيد

حمض 4′4 - ثنائي فينيل إيثر ثنائي كربوكسيليك

2،2′-(أوكسي ثنائي -1،4- فينيلين) بيس [5-(4- فلوروفينيل)-1،3،4- أوكساديازول]

الشكل (10-1): مونوميرات تستعمل في PODA

الشكل (10-2): اصطناع مونومير أوكساديازول قابل للتشبيك التصالبي [7]

2.10. البلمرة والتصنيع

يمكن اصطناع بوليميرات PODA بإحدى الطريقتين التاليتين [4]:

- تكوين كِسَر أوكساديازول أثناء اصطناع البوليمير، في الغالب عن طريق بوليمير طليعي.
- تكاثف مونوميرات تمتلك كِسَر أوكساديازول على نحو سابق.

1.2.10. البلمرة بالتكاثف

في البداية كان اصطناع PODA يجري بتفاعل مركّب بيس تيترازول مع كلوريد ثنائي حمض عطري، مثل p-فينيلين -5،5′- تيترازول وكلوريد الإيزوفتالويل[1]. التفاعل مبيّن في الشكل (10-3). إلا أن البوليميرات التي نحصل عليها باتباع هذه الطريقة تعاني من الانحلاليّة، وارتفاع الوزن الجزيئي[4].

الشكل (3-10): اصطناع PODA من بيس تيترازول وكلوريد ثنائي الحمض العطري

لقد جرى ذكر طريقة أخرى تتمثّل في تكاثف مركّبات بيس-(أميدرازون) مع مركّبات كلوريد ثنائي الحمض، متبوعاً بإزالة ضمن جزيئيّة للنشادر، أو بتكاثف مركّبات بيس-(أميدرازون) مثل حمض 1،4-بنزين ثنائي كربوكسيميدك ثنائي هيدرازيد مع أحماض ثنائي كربوكسيليك بتفاعل من مرحلة واحدة. إلاّ أنّه ليس من اليسير الحصول على مونوميرات بيس-(أميدرازون).

لهذا السبب يُفضّل إجراء تفاعل على مرحلتين لمركّبات ثنائي الهيدرازيد مع حمض كلوريد ثنائي كربوكسيليك لتكوين بوليميرات بولي (هيدرازيد) في المرحلة الأولى. ويمكن استعمال تنوّع واسع من الكِسَر العطريّة[12]. وفي الخطوة الثانية، يُنجز التحلّق إلى PODA بتحلّق مع نزع الماء عند $300^{o}C$ في الخلاء، أو بتطبيق مذيبات نازعة للماء. وبأسلوب مماثل يمكن صب أو غزل بولي (هيدرازيد) المرحلي، ثُم تُحوّل المادّة المصنوعة إلى PODA.

يعتمد تفاعل التحلّق مع نزع الماء على البنية المورفولوجيّة للبوليمير الطليعي[13]. يمكن أن يحدث تفكّك بتفاعل جانبي مما يؤدّي إلى خفض الخواص الميكانيكيّة.

الشكل (4-10): اصطناع البوليميرات المشتركة من إيثيل كاربازول أوكسادايازول [14]

يمكن اصطناع PODA ذي نوع واحد من الكِسَر العطريّة بتفاعل حمض عطري ثنائي كربوكسيليك مع سلفات هيدرازين، كما هو مُثبتٌ في حالة حمض 4′4′-ثنائي فينيل إيثر ثنائي كربوكسيليك. بهذه الطريقة يجري الحصول على پولي (4،4′-ثنائي فينيل إيثر -1،3،4-أوكسادايازول) (POD-DPE). يجري التفاعل في پولي (حمض الفوسفور) (PPA). يجب ضبط شروط التفاعل بدقّة، وإلاّ واجهنا تنوّعاً واسعاً في الوزن الجزيئي وفي البنية الجزيئيّة الضخمة [9]. ترجع الحساسيّة العالية لشروط التفاعل إلى اللزوجة العالية لوسط التفاعل، ولتفاعلات التفكّك التي تُسبّبها حموضة المذيب، وللتفاعلات الثانويّة. يمكن اصطناع البوليمير الطليعي بتفاعل بلمرة بالتكاثف في المجال من −20°C إلى 0°C [15]. يُستعمل N-ميثيل-2-بيروليدون بصفته مذيباً، ويستعمل كلوريد الليثيوم بصفته مذيباً مشتركاً. ترتبط درجات حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمير الطليعي مع لزوجته الجوهريّة، ومن ثَمّ مع وزنه الجُزَيْئي. يُسبّب استعمال سلفات الهيدرازين في التفاعل سلفنة جُزَيْئيّة للبوليمير [16]. في الحقيقة، يمكن الحصول على بوليميرات قابلة للانحلال.

يمكن تحضير بوليميرات مشتركة تمتلك زمر كاربازول وزمر أوكسادايازول مباشرة في السلسلة الرئيسية، أي بولي [3،6-N-إيثيل كاربازول -1،3،4-أوكسادايازول -2،5-ثنائي إيل] من حمض N-إيثيل كاربازول -3،6-ثنائي كربوكسيليك وهيدروكلوريد الهيدرازين [14]. يجري التفاعل عند 140°C في PPA. يبيّن الشكل (4-10) هذا الاصطناع.

الشكل (10-5): البوليميرات المشتركة من أوكساديازول فينيلين ڤينيلين [17]

يمكن إدخال كِسرة الأوكساديازول في السلسلة الرئيسيّة من بولي (p-فينيلين ڤينيلين) (PPV) باتباع متتالية من عدّة خطوات [18,17]. يبيّن الشكل (10-5) مُخطّط التفاعل. يجري الحصول على أوليغوميرات قابلة للانحلال في كلٍّ من الكلوروفورم ورباعي هيدروفوران. ويمكن تحضير بوليميرات مشتركة متناوبة من 9،9-ثنائي أوكتيل فلورين والأوكساديازول باتباع طريق التيترازول أو تفاعل تقارن سوزوكي (Suzuki) [19]. يتمتّع طريق التيترازول بميِّزة إمكان تحضير بوليميرات PODA ذات بنى جيّدة التعريف، وذلك مقارنةً بطرائق تحضير أخرى. تُبدي البوليميرات المشتركة درجات حرارة تفكّك حوالى $430^{o}C$.

يمثّل الشكل (10-6) بوليميرات متألّقة كهربائياً تحمل كِسرة أوكساديازول [20]. يتمتّع PPV الأوليغوميري بخواص نقل إلكترونات مُحسّنة، وذلك بسبب وجود نتروجين منقوص الإلكترون في الأوكساديازول [21]. تبدي بوليميرات PODA المحتوية على الفلور إصداراً للضوء الأزرق [22]. يبيّن الشكل (10-6) اصطناع بولي((2،5-بيس-(5-هكسيل أوكسي فينيل)-1،3،4-أوكساديازول)-2،2-ثنائي إيل-ڤينيلين -alt-1،4-فينيلين ڤينيلين(POOXPV)). إنّه قابل للانحلال في المذيبات العضويّة، ومستقرٌ حرارياً حتّى $400^{o}C$.

بولي(فينيلين -1،3،4- أوكساديازول - فينيلين - هيكسافلوروإيزوبروبيليدين)

بولي [(2،5- ثنائي فينيلين -1،3،4- أوكساديازول)-4،4′- ڤينيلين] (OPPV)

POOXPV

بوليمير متناوب أوكساديازول - ألكوكسي فينيلين

الشكل (6-10): بوليميرات تحتوي على الأوكساديازول متألّقة ضوئياً [20]

يمكن الحصول على بوليميرات مشتركة عشوائيّة عن طريق السماح بتفاعل مزيج من حمض ترفتاليك وإيزوفتاليك مع الهيدرازين[24]. الوزن الجزيئي للبوليميرات التي يجري الحصول عليها من هذا الطريق أعلى من الوزن الجزيئي للبوليميرات التي يجري الحصول عليها من كلوريد الأحماض الموافقة.

تؤدّي البلمرة بالتكاثف لحمض ترفتاليك، وثنائي ميثيل ترفتالات وسلفات الهيدرازين إلى تكوّن بوليميرات مشتركة من p-فينيلين أوكساديازول \N-ميثيل هيدرازيد[25]. تجري العمليّة في حمض الكبريت المدخّن.

زمرة الأوكساديازول موجودة أصلاً في 2،2′-(أوكسي ثنائي-1،4-فينيلين)بيس [5-(4-فلوروفينيل)-1،3،4-أوكساديازول]، انظر الشكل (10-1). يُكاثف المركّب في مركّبات نافتالين ديول متنوّعة مثل 1،5-نافتالين ديول لينتُجَ من ذلك أنواعٌ من PODA [10]. جميع البوليميرات مواد لا متبلّرة، وبعضها يقبل الانحلال في مذيبات لا بروتونيّة. يمكن تكاثف مركّبات 2،7-ثنائي برومو-9H-فلورين الخاضعة للألكلة ذات وحدات كاربازول وأوكساديازول متدليّة بوجود محفّزات نيكل [26,27].

يُسمّى هذا النوع من البلمرة باسم تقارن ياماموتو (Yamamoto) [28,29]. تُبدي البوليميرات المحضّرة وفق تقارن ياماموتو درجة أعلى من البلمرة من تلك المحضّرة بتفاعل هِك (Heck) [30].

2.2.10. البلمرة الآنيونيّة

لقد جرى إثبات أنّ 2،5-بيس-(كلوروميثيل)-1،3،4-أوكساديازول يمكن أن يخضع لبلمرة آنيونيّة. إذْ يتكوّن بولي (1،3،4-أوكساديازول-2،5-ثنائي إيل-1،2-ڤينيلين) بوجود كحولات الصوديوم[31]، ولكن لا يمكن التحكّم بالتفاعل حتّى في درجات حرارة منخفضة جدّاً مثل -40^oC. عوضاً عن ذلك، يمكن التحكّم بهذا التفاعل المولّد للحرارة بإجراء البلمرة عند سطح بيني تولوين\ماء مع بروميد رباعي بوتيل الفوسفونيوم بصفته مُحفّز انتقال الطور. الآليّة مبيّنة في الشكل (10-7).

تشبه آليّة التفاعل هذه، طريق بلمرة غيلش (Gilch) [32]. تُبدي البوليميرات الناتجة أوزاناً جزيئيّة أعلى بشكل ملموس، وتمتلك عيوباً بنيويّة أقلّ من تلك التي يجري تحضيرها عن طريق البلمرة بالتكاثف.

3.2.10. السلفنة

يمكن سلفنة بوليميرات PODA بيسر باستعمال حمض الكبريت. وبالمقابل لا تنجح السلفنة باستعمال حمض كلور الكبريت ثلاثي ميثيل سيليل إستر. يمكن تحقيق درجة سلفنة من 1.0 إلى 4.0. لا تقبل بوليميرات PODA المسلفنة بكِسَر $C(CF_3)_2$ الانحلال في الماء حتّى عند درجة سلفنة قدرها 2.0 [33].

الشكل (10-7): البلمرة الآنيونيّة لــ 2،5- بيس - (كلوروميثيل) - 1،3،4- أوكساديازول

3.10. الخواص

تُبدي بوليميرات PODA العطريّة استقراراً حرارياً تمكن إعادته إلى كلٍّ من الوحدة العطريّة ووحدة الأوكساديازول. يزداد الاستقرار الحراري مع ازدياد المحتوى من كِسَر p-فينيلين في السلسلة الرئيسيّة للبوليمير [24].

علاوة على ذلك، فهي تُبدي خواص مرغوبة أخرى مثل استقرار جيّد تجاه التحلّل المائي، ودرجات انتقال زجاجي مرتفعة، وثوابت عزل كهربائي منخفضة، وخواص ميكانيكيّة جيّدة. يمكن الحصول على أغشية PODA مرنة فقط عندما تكون اللزوجة الأصيلة للبوليميرات أعلى من $2.7\,dl\,g^{-1}$ [24]. يمكن تفصيل PODA لإعطائه خواص بلّورات سائلة.

لا تقبل بوليميرات PODA الكاملة العطريّة الانحلال في المذيبات العضوية، بل تنحلّ فقط في الأحماض القويّة، مثل حمض الكبريت، أو حمض الكلورو سلفونيك، أو حمض ميثان سلفونيك. ولكنّ بإدخال مستبدِلات في السلسلة الجانبيّة، تتحسّن قابليّة الانحلال في المذيبات العضويّة تحسّناً ملموساً.

الموصليّة الكهربائيّة لبوليميرات p-PODA عند درجة حرارة الغرفة هي حوالى $10^{22}\,S\,cm^{-1}$ (*)، وهي توافق قيمتها في البوليميرات العازلة الشائعة في حالتها الزجاجيّة. ولكن تُلاحظ موصليّة شاردية عند درجات حرارة تفوق $440\,K$ [34]. يمكن الحصول على بوليميرات PODA موصلة كهربائيّاً بإشابتها بمواد مانحة للإلكترونات أو موادّ مُتقبّلة لها. وتكون بعض أنواع PODA نصف ناقلة، وتُبدي خواص موصليّة ضوئيّة. وهي لذلك

(*) يجب أن تكون الموصلية الكهربائية $10^{-22}\,S\,cm^{-1}$ وإلا أصبح البوليمير ناقلاً (المترجم).

تُستعمل في التطبيقات الكهربائيّة. وتُبدي أغشية PODA خواص فصل غازات استثنائيّة[35] .

أوكساديازول هيدرازيد

الشكل (10-8): تفاعل الحلمهة وبنية البوليمير المشترك p-فينيلين أوكساديازول \ N-ميثيل هيدرازيد

4.10. تطبيقات

1.4.10. الألياف

تُبدي البوليميرات المشتركة من p-فينيلين أوكساديازول وكِسَر N-ميثيل هيدرازيد معامل شدّ ومقاومة شدّ عاليتين[25] . يبيّن الشكل (10-8) بنية البوليمير المشترك العشوائي. تجذب هذه الخواص المرموقة الاهتمام بهذه المواد في تقوية بعض السلع مثل إطارات السيّارات. لا تُظهر الخيوط المصنوعة من هذه البوليميرات أي تدهور ملحوظ تحت الشروط التي تخضع لها مواد الإطارات أثناء تصنيع الإطارات أو أثناء استعمالها. تُنافس هذه المواد في أدائها في إطارات السيّارات والحبال أداء عوامل التقوية الأخرى مثل الألياف الزجاجيّة، والفولاذ، وبوليمير بولي (p-فينيلين ترفتالاميد) .

تُحضّر الألياف بسيرورة غزل مبتلّ، يجري فيها بثق بوليمير مشترك طليعي مع كِسَر N-ألكيل أوكساديازوليوم هيدروسلفات في حمض الكبريت أو الأوليوم في وسط تخثّر مائي. هناك تتكوّن ألياف، ويمر البوليمير المشترك بتفاعل حلمهة ليعطي الهيدرازيد والأوكساديازول[36] .

لذلك تسمّى هذه السيرورة باسم تفاعل الغزل. ولقد جرى كشف السريّة عن تفاصل إجرائيّة الغزل هذه. ولمّا كان رأس الغزل، وغيره من التجهيزات على تماس مع حمض الكبريت المركّز وجب أن تُصنع من مواد مُقاوِمة للحموض [37].

2.4.10. الأغشية الفاصلة

لقد جرت دراسة بوليميرات PODA المسلفنة المحتوية على الفلورين في التطبيقات باعتبارها أغشية تبادل بروتونات في خلايا الوقود ذات الكهرليت البوليميري [38]. البوليمير مستقرٌ حراريّاً استقراراً عالياً، ويظهر استقراراً مُحسّناً تجاه التأكسد. ألا أن الموصليّة البروتونيّة هي حوالى $10^{-3}\,S\,cm^{-1}$، وهي أصغر بخمسين مرّة من تلك الموافقة لأغشية Nafion®.

3.4.10. المُحسّات

بنثر هباب الفحم في بوليمير POD-DPE، يمكن الحصول على مواد مركّبة ناقلة. يحسّن هباب الفحم الاستقراريّة الحراريّة. تنخفض الممانعة النوعيّة بوجه مستمر مع ازدياد الضغط. وعلاوة على ذلك، تبدي المادّة المركّبة سلوك أنصاف نواقل نموذجية، مميّزة بزيادة الموصليّة مع ارتفاع درجة الحرارة [39]. إنّ الخواص الحراريّة والكهربائيّة والحساسيّة للضغط تجعل هذا المركّب مرشحاً جيّداً لتصنيع مُحسّات الضغط في درجات حرارة محيطة مرتفعة.

4.4.10. التجهيزات المُصدرة للضوء

يجد عددٌ من مشتقات الأوكساديازول، التي هي ليست بوليميرات بالضرورة، استعمالاً له في التجهيزات المُصدرة للضوء [40]. يُبرَّر هذا بكون زمرة الأوكساديازول واحدة من أفضل البنى الناقلة للإلكترونات [20]. المادّة الشائعة هي 2-(4-بيفينيليل)-5-(4-ترت-بوتيل فينيل)-1،3،4-أوكساديازول (PBD) وهي تؤدي دور مادّة ناقلة للإلكترونات. إنّ PBD ليس بوليميراً، بل هو مركّبٌ منخفض الوزن الجزيئي.

يؤدي پولي (N-ڤينيل كاربازول) (PVK) دور بوليمير ناقل للثقوب. ويمكن استعمال المعقّدات مثل تريس (2-فينيل بيريدين) إيريديوم بصفتها مواد ضيفة [41]. وتستعمل مزائج

من PVK وPBD بنسبة 40:100 مجتمعة مع أصبغة عضويّة[42]. ويُعدّ كلٌّ من الكومارين بإصداره للون الأزرق، والكومارين 6 المصدر للون الأخضر، وأحمر النيل المُصدر للون الأحمر، مثالاً على صباغ عضوي.

يُبدي PBD أعمار عمل قصيرة، بسبب إعادة تبلّره أو تعنقده. يؤدي ذلك إلى انفصال الطور، وتكوّن أفخاخ لحوامل الشحنات، تسبّب تثبيط إصدار الضوء. لهذا السبب، جرى اقتراح ربط بنية PBD الناقلة للإلكترونات بسلسلة بوليميريّة في مادّة لا متبلورة. وفي هذا السيـــاق جـــرى ذكر بوليميرات بولي (ميتاكريلات الميثيـــل) مع زمـــر أوكساديـــازول جانبيّة[43]. يمكن لزمرة الأوكساديازول أن تكون جزءاً من السلسلة البوليميريّة الرئيسيّة، إلى جانب كِسَر كاربازول أو كِسَر فينيلين ڤينيلين[17,14].

لقد جرى وصف مونوميرات أوكساديازول قابلة للتشبيك التصالبي ذات وحدات أكريليك متدلّية[7]. الاصطناع مبيّن في الشكل (10-2). يمكن توجيه الجزيئات، ومن ثَم تجميدها بالبلمرة أو بعمليّة تشبيك تصالبي، مُولّدة بذلك مادّة ذات خواص غير متماثلة المناحي.

يمكن بلمرة مونوميرات الڤينيل مع كِسَر أوكسازول متدلية بلمرة مشتركة مع مونوميرات أخرى مثل PVK. تعطي 2- فينيل-5-4-[(4-ڤينيل فينيل)ميثوكسي]فينيل-1،3،4-أوكساديازول و2-(4-ترت-بوتيل فينيل)-5-4-[(4-ڤينيل فينيل)ميثوكسي]فينيل-1،3،4-أوكساديازول أمثلة على ذلك[44]. بهذه الطريقة توجد كِسَر نقل الشحنة في الزمر الجانبيّة للبوليميرات. تعطي عمليّة البلمرة المشتركة بوليميرات مشتركة متجانسة من الناحية الإحصائيّة، في طيف واسع من التركيبات، ومن ثَم خواص نقل للشحنات قابلة للتوليف. ولأنّ درجات حرارة الانتقال الزجاجي لهذه البوليميرات المشتركة مرتفعة، ليس هناك أيّة إمكانيّة لانفصال طور وحدات الأوكساديازول عبر إعادة التبلّر. لقد جرى صنع تجهيزات وحيدة الطبقة مُشابة بالصباغ مُصدرة للضوء الأزرق والأخضر والبرتقالي.

بديلاً لما سبق، فقد جرى اصطناع مركّبات شجريّة التشعبّ أو نجميّة تحتوي على الأوكساديازول، قادرة على تكون زجاج مستقر[45]. ولقد جرى استعراض الطرائق العامّة حول كيفيّة اصطناع هذا النوع من البوليميرات في الأدبيّات[46].

5.4.10. طلائع الغرافيت

يمكن غرفَتَةُ أنـــواع PODA العاليـــة العطريّـــة، مثل بولـــي (p-فينيلين -1،3،4-أوكساديازول) لتعطي غرافيتاً عالي النوعيّة[47] . تجري عمليّة الغرفَتَة عند درجات حرارة $3000^{o}C - 2800$. من أغشية PODA المعالجة عند $3000^{o}C$ تمّ الحصول على موصليّة كهربائيّة في المجال $S\,cm^{-1}$ $1.4\,10^{4} - 1.8\,10^{4}$. كما جرى الحصول على ألياف غرافيتيّة تتمتّع بخواص ميكانيكيّة ممتازة[48] .

5.10. الموردّون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (10-2) الموردّين والعلامات التجاريّة. ويبيّن الجدول (10-3) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (10-2): أمثلة على بوليميرات PODA المتوفرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتج	ملاحظات
Oxalon®	Gordono KHIMVOLOKNO	ألياف بولي (أوكساديازول)

الجدول (10-3): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المورّد
Apical ® بولي (إيميد)[42]	Kaneka
Kapton ® بولي (إيميد)[42]	Dupont-Toray Co., Ltd.
Multiposit ® XP-9500 راتنج إيبوكسي متصلّد حرارياً[42]	Shipley Company Inc.
Mylar ® (Series) بولي (ترفتالات الإيثيلين)[42]	Dupont
Oxalon® ألياف بولي (أوكساديازول)[4]	Gordono KHIMVOLOKNO
Ultem® 6050 بولي (إيثر إيميد سلفون)[42]	General Electric
Upilex® 6050 بولي (إيميد)[42]	Ube Industries, Ltd

6.10. الأمان

بعض المركّبات المونوميريّة المحتوية على كِسَر أوكساديازول معروفة بكونها تسبّب التخرّش. ومن جهة أخرى يُستخدم هذا الصفّ من المواد في تطبيقات طبيّة.

المراجع

1. C. J. Abshire and C. S. Marvel. "Some oxadiazole and triazole polymers." *Makromoleculare Chemie*: vols. 44-46, 1961, pp. 388–397.

2. P. E. Cassidy and N. Fawcett. "Thermally stable polymers: Polyoxadiazoles, polyoxadiazole-*N*-oxides, polythiazoles, and polythiadiazoles." *Journal of Macromolecular Science. Reviews in Macromolecular Chemistry*, C17 (2), 1979, pp. 209–266.

3. M. J. Nanjan. *Polyhydrazides and polyoxadiazoles*. InH.F.Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, editors, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, 1988. vol. 12, pp. 332-339.

4. B. Schulz, M. Bruma, and L. Brehmer. "Aromatic poly(1,3,4-oxadiazole)s as advanced materials." *Advanced Materials*: vol. 9, 1997, pp. 601–613.

5. S. G. Kucukguzel, I. Kucukguzel, E. Tatar, S. Rollas, F. Sahin, M. Gulluce, E. De Clercq, and L. Kabasakal. "Synthesis of some novel heterocyclic compounds derived from diflunisal hydrazide as potential anti-infective and anti-inflammatory agents." *European Journal of Medicinal Chemistry*: vol. 42, no. 7, July, 2007, pp. 893–901.

6. Y.-P. Luo and G.-F. Yang. "Discovery of a new insecticide lead by optimizing a target-diverse scaffold: Tetrazolinone derivatives." *Bioorganic and Medicinal Chemistry*: vol.15, no. 4, February 2007, pp.1716–1724.

7. P. Kirsch and A. Hahn. Oxadiazole derivative and its use as charge transport and light emitting material. US Patent 6 863 841, assigned to Merck Patent GmbH (Darmstadt, DE), 8 March 2005.

8. R.-H. Lee, H.-F. Hsu, L.-H. Chan, and C.-T. Chen. "Synthesis and electroluminescence properties of a novel tetraphenylsilane-oxadiazole-diphenyl(para-tolyl)amine polymer." *Polymer*: vol. 47, no. 20, September 2006, pp. 7001–7012.

9. D. Gomes, C. Borges, and J. C. Pinto. "Effects of reaction variables on the reproducibility of the syntheses of poly-1,3,4-oxadiazole." *Polymer*: vol. 45, no. 15, July 2004, pp. 4997–5004.

10. F. A. Bottino, G. Di Pasquale, and A. Pollicino. "Synthesis and characterization of new poly(arylene ether 1,3,4-oxadiazole)s based on dihydroxynaphthalene isomers." *Polymer Bulletin*: vol. 45, 2000, pp. 345–350, 2000.

11. C. C. McDowell, J. M. Partin, B. D. Freeman, and G. W. McNeely. "Acetone solubility and diffusivity in poly(ethylene terephthalate) modified with low levels of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, isophthalic acid, and 2,5-bis(4-carboxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole." *Journal of Membrane Science*: vol. 163, no. 1, October 1999, pp. 39–49.

12. J. W. Connell, P. M. Hergenrother, and P. Wolf. Poly(1,3,4-oxadiozoles) via aromatic nucleophilic displacement. US Patent 5 118 781, assigned to Administrator of the National Aeronautics and Space Administration (Washington, DC), 2 June 1992.

13. E. Leibnitz. "Zur Optimierung der Synthese von Poly(*p*-phenylen-1,3,4-oxadiazol) in Oleum (Optimization of preparation of poly(*p*-phenylene-1,3,4 oxadiazole) in oleum)." *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*: vol. 204, 1993, pp. 101–110.

14. P. Denisevich, Jr., A. H. Schroeder, V. P. Kurkov, and S. Suzuki. Carbazole oxadiazole electroactive polymers. US Patent 4 597 896, assigned to Chevron Research Company (San Francisco, CA), 1 July 1986.

15. D. Gomes, S. P. Nunes, J. Carlos Pinto, and C. Borges. "Synthesis and characterization of flexible polyoxadiazole films through cyclodehydration of polyhydrazides." *Polymer*: vol. 44, no. 13, June 2003, pp. 3633–3639.

16. D. Gomes, J. Roeder, M. L. Ponce, and S. P. Nunes. "Characterization of partially sulfonated polyoxadiazoles and oxadiazole-triazole copolymers." *Journal of Membrane Science*: vol. 295, nos. 1-2, May 2007, pp. 121–129.

17. S. Yin, J. Peng, C. Li, W. Huang, X. Liu, W. Li, and B. He. "Heterocycle-substituted poly(*p*-phenylene vinylene) for light-emitting devices." *Synthetic Metals*: vol. 93, no. 3, March 1998, pp. 193–195.

18. Z. Wang, S. Yin, X. Yang, Z. Sun, X. Xu, and X. Zhang. "Interchain charge-transfer states in poly[(2,5-diphenylene-1,3,4-oxadiazole)-4,4'-vinylene] (O-PPV) oligomer." *Chemical Physics Letters*: vol. 307, nos. 1-2, June 1999, pp. 75–80.

19. J. Ding, M. Day, G. Robertson, and J. Roovers. "Synthesis and characterization of alternating copolymers of fluorene and oxadiazole." *Macromolecules*: vol. 35, no. 9, April 2002, pp. 3474–3483.

20. L. Akcelrud. "Electroluminescent polymers." *Progress in Polymer Science*: vol. 28, no. 6, June 2003, pp. 875– 962.

21. X. Yang, Y. Hua, S. Yin, Z. Wang, Y. Hou, Z. Xu, X. Xu, J. Peng, and W. Li. “A novel oligomer poly(phenylene vinylene) derivative containing oxadiazole segment.” *Synthetic Metals*: vols. 111-112, June 2000, pp. 455–457.

22. Q. Pei and Y. Yang. “Bright blue electroluminescence from an oxadiazole containing copolymer.” *Advanced Materials*: vol. 7, no. 6, 1995, pp. 559–561.

23. S.-Y. Song, M. S. Jang, H.-K. Shim, I.-S. Song, and W.-H. Kim. “New soluble light-emitting diode polymer containing oxadiazole unit.” *Synthetic Metals*: vol. 102, nos. 1-3, June 1999, pp. 1116–1117.

24. E. R. Hensema, J. P. Boom, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders. “Two reaction routes for the preparation of aromatic polyoxadiazoles and polytriazoles: Syntheses and properties.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 32, no. 3, 1994, pp. 513–525.

25. H. C. Bach, F. Dobinson, K. R. Lea, and J. H. Saunders. “High-strength/highmodulus fibers of *p*-phenylene oxadiazole/*n*-methyl hydrazide copolymers – a new class of high-performance organic materials.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 23, no. 7, 1979, pp. 2125–2131.

26. Y. Jin, J. Y. Kim, S. H. Park, J. Kim, S. Lee, K. Lee, and H. Suh. “Syntheses and properties of electroluminescent polyfluorene-based conjugated polymers, containing oxadiazole and carbazole units as pendants, for LEDs.” *Polymer*: vol. 46, no. 26, December 2005, pp. 12158–12165.

27. S.-J. Lee, J. R. Gallegos, J. Klein, M. D. Curtis, and J. Kanicki. “Poly(fluorene-oxadiazole) copolymer-based light-emitting devices on a plastic substrate.” *Synthetic Metals*: vol. 155, no. 1, October 2005, pp. 1–10.

28. T. Yamamoto. “Electrically conducting and thermally stable π-conjugated poly(arylene)s prepared by organometallic processes.” *Progress in Polymer Science*: vol. 17, no. 6, 1992, pp. 1153–1205.

29. A.-D. Schlüter and G. Wegner. “Palladium and nickel catalyzed polycondensation -the key to structurally defined polyarylenes and other aromatic polymers.” *Acta Polymerica:* vol. 44, no. 2, 1993, pp. 59–69.

30. J. A. Mikroyannidis. “Synthesis, characterization and photophysics of novel conjugated polymers with 1,3,4-oxadiazole pendant on a vinylene unit.” *Synthetic Metals*: vol. 145, nos. 2-3, September 2004, pp. 271–277.

31. R. Zhang, R. Jordan, and O. Nuyken. “Preparation of poly(1,3,4-oxadiazole2,5-diyl-1,2-vinylene) via anionic mechanism.” *Macromolecular Rapid Communications*: vol. 24, 2003, pp. 246–250.

32. J. Wiesecke. “Untersuchungen zum Polymerisationsmechanismus der Gilch-Reaktion.” (Ph. D Thesis, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2004).

33. S. Vetter and S. P. Nunes. “Synthesis and characterization of new sulfonated poly(arylene ether 1,3,4-oxadiazole)s.” *React. Funct. Polym.*, 61(2):171–182, September 2004.

34. T. Tsutsui, Y. Fukuta, T. Hara, and S. Saito. “Electronic conduction in poly(*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazole) films.” *Polymer Journal* (Tokyo): vol. 19, 1987, pp. 719–725.

35. B. Gebben. “Thermally stable and chemically polymer membranes-aromatic polyoxadiazoles and polytriazoles.” (Ph. D Thesis, Twente University, Enschede, Holland, 1988).

36. H. C. Bach. Novel process for the preparation of fiber of arylene oxadiazole/arylene *N*-alkylhydrazide copolymer. US Patent 4 115 503, assigned to Monsanto Company (St. Louis, MO), 19 September 1978.

37. H. C. Bach. Fibers of arylene oxadiazole/arylene *N*-alkylhydrazide copolymer. US Patent 4 202 962, assigned to Monsanto Company (St. Louis, MO), 13 May 1980.

38. X. Y. Shang, D. Shu, S. J. Wang, M. Xiao, and Y. Z. Meng. “Fluorene-containing sulfonated poly(arylene ether 1,3,4-oxadiazole) as proton-exchange membrane for pem fuel cell application.” *Journal of Membrane Science*: vol. 291, nos.140–147, March 2007.

39. F. G. Souza, Jr., M. E. Sena, and B. G. Soares. “Thermally stable conducting composites based on a carbon black-filled polyoxadiazole matrix.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 93, no. 4, March 2004, pp. 1631–1637.

40. S. H. Chen, A. C.-A. Chen, J. U. Wallace, and L. Zeng. Light-emitting organic materials. WO Patent 2 007 016 454, assigned to Univ. Rochester (US); Chen Shaw H (US); Chen Andrew Chien-an (US); Wallace Jason U (US); Zeng Lichang (US), 8 February 2007.

41. S. Seo, M. Murakami, and S. Yamazaki. Organic light emitting element and light emitting device using the element. US Patent 7 199 515, assigned to Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd. (Kanagawa-ken, JP), 3 April 2007.

42. A. R. Duggal and J. D. Michael. Method for making an OLED device. US Patent 7 198 533, assigned to General Electric Company (Niskayuna, NY), 3 April 2007.

43. N. N. Barashkov, T. V. Sakhno, N. N. Alekseev, T. M. Murav’eva, L. M. Bulgakova, and L. A. Gorbunov. “Spectral and luminescence properties of copolymers of poly(methy methacrylate) and poly(allyl carbonate) with fragments of anthracene and diphenyloxadiazole.” *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*: vol. 53, 1990, pp. 386– 391.

44. X. Jiang, R. A. Register, K. A. Killeen, M. E. Thompson, F. Pschenitzka, and J. C. Sturm. “Statistical copolymers with side-chain hole and electron transport groups for single-layer electroluminescent device applications.” *Chemistry of Materials*: vol. 12, no. 9, 2000, pp. 2542 – 2549.

45. J. Bettenhausen, M. Greczmiel, M. Jandke, and P. Strohriegl. “Oxadiazoles and phenylquinoxalines as electron transport materials.” *Synthetic Metals*: vol. 91, nos. 1-3, December 1997, pp. 223–228.

46. K. Inoue. “Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers.” *Progress in Polymer Science*: vol. 25, no. 4, May 2000, pp. 453–571.

47. H. Yasujima, M. Murakami, and S. Yoshimura. “Electrical properties of pyrolytic polyoxadiazole.” *Synthetic Metals*: vol. 18, nos. 1-3, February 1987, pp. 527–530.

48. M. Murakami, K. Watanabe, and S. Yoshimura. Production of graphite fiber. JP Patent 63 256 721, assigned to Japan Res Dev Corp; Matsushita Electric Ind Co. Ltd, 24 October 1988.

11

بوليميرات پولي (نفتالات)

يمكـــن الرجـــوع بطرائـــق الاصطنـــاع الصناعيّـــة للبوليستـــرات إلى كاروذرز (Carothers). لقد اكتُشف پولي (ترِفتالات الإيثيلين) من قِبل وينفيلد (Whinfield) وديكسون (Dikson) في أربعينات القرن الماضي[1-3]. وفي الوقت نفسه جرى وصف پولي (نفتالات الإيثيلين) في الأدبيّات[4]. ولقد جرى البدء بإنتاجه صناعيّاً مباشرة بعد ذلك من قِبل شركتي ICI وDuPont.

1.11. المونوميرات

1.1.11. حمض نفتالين ثنائي الكربوكسيليك

يمكن تحضير حمض 2،6-نفتالين ثنائي كربوكسيليك الخام (2,6-NDA) بأكسدة 2،6- ثنائي ألكيل نفتالين في الطور السائل بالأوكسجين الجزيئي بوجود محفّز من معدن انتقالي ومعزّز أكسدة. نموذجيّاً، تشتمل هذه المحفّزات على مزائج من الكوبالت والمنغنيز المعزّزة بالبروم بصفته مُعزّز أكسدة. يحتوي 2,6-NDA المحضّر بهذه الطريقة على شوائب مثل حمض ثلاثي الميليتيك (TMLA)، وألدهيدات. يبيّن الجدول (11-1) الكميّات النموذجيّة من الشوائب.

يَنتج TMLA من أكسدة إحدى حلقات جزيئة 2،6-ثنائي ميثيل نفتالين. وينتج حمض 2-فورميل-6-نفتويك من الأكسدة غير الكاملة لإحدى زمر الميثيل في جزيئة 2،6-ثنائي ميثيل نفتالين[5].

عند استعمال البروم بصفته مُعزّز أكسدة، تحدث بَرْوَمَة حلقة النفتالين أثناء تفاعل الأكسدة، ويؤدّي ذلك إلى تكوّن حمض برومونفتالين ثنائي كربوكسيليك. يؤدي فقدان إحدى مكوّنات الميثيل أو الكربوكسيليك أثناء تفاعل الأكسدة إلى تشكّل حمض 2-نفتويك.

الجدول (11-1): الشوائب في حمض نفتالين ثنائي كربوكسيليك الخام [6]

المركّب	الكميّة \ [ppm]
كوبالت	140
منغنيز	676
حمض ثلاثي ميليتيك	130
2-فورميل -6- نفتويك	5590

إذا جرى استعمال 2,6-NDA الخام نقطة انطلاق لتحضير پولي (نفتالات الإيثيلين) (PEN)، كان بوليمير PEN الناتج ملوّناً أحياناً. ويمكن أن تتلطّخ القوالب أثناء عمليّة القولبة مما يؤدي إلى إنقاص شفافيّة المُنتج، ويُقلل من نوعيّة المُنتَج. وبهدف الحصول على بوليميرات PEN ذات نوعيّة عالية ينبغي تنقية 2,6-NDA الخام قبل استعماله نقطة انطلاق لتحضير PEN [6].

يمكن تنقية 2,6-NDA بأسترته مع الميثانول، للسماح بالتبلّر الجزئي لثنائي ميثيل -2،6-نفتاليـــن ثنائـــي كربوكسيـــلات (NDC) ولأحادي ميثيـــل -2،6-نفتالين ثنائي كربوكسيلات.

تشتمل طريقة تنقية أخرى على حلّ حمض المادّة الخام في الماء في حالة فوق أو تحت حدّية، ثمّ إعادة تبلّرها. إلاّ أنّ سيرورة تكاثف في مرحلتين أبسط، حيث يتكوّن في المرحلة الأولى أوليغومير تجري تنقيته، ثُمّ تأتي مرحلة تكاثف ثانية للوصول إلى المُنتج ذي الوزن الجزيئي الأعلى [6].

تمتلك نواتج التأكسد الجزئي المُؤَسْترة، الناتجة أثناء عمليّة الأسترة، نقاط غليان أخفض بشكل ملموس من إسترات حمض ثنائي الكربوكسيليك. لذلك تمكن تنقية أحماض آريل ثنائي الكربوكسيلك الخام بأسترة متبوعة بتقطير دون تدخّل أية معالجة كيميائيّة، مثل الهدرجة أو المعالجة بالسلفيت. يمكن بعد ذلك إخضاع إسترات حمض ثنائي الكربوكسيلك للبلمرة بالأسترة لإنتاج راتنج البوليستر [5].

يمكن استعمال الشوائب المستخلصة من تقطير نواتج الأسترة بإعادة إدخالها في مُفاعل الأكسدة حيث تؤدّي دور مُعزّزات أكسدة، مُتيحة بذلك إجراء عملية أكسدة خالية من البروم لهيدروكربونات الأريل المُستبدلة.

2.11. البلمرة والتصنيع

لقد استعرض بانغ (Pang) السيرورات التقليديّة والجديدة لبلمرة البوليسترات إضافة إلى خواص هذا الصف من البوليميرات [2]. تمر الطرائق التقليديّة للبلمرة بالتكاثف عبر الأسترة التبادليّة لإستر ثنائي الميثيل مع مركّبات ديول، أو عن طريق الأسترة المباشرة لأحماض ثنائيّة مع مركّبات ديول. وتحاول طرق مطوّرة حديثاً إزالة الأوليغوميرات الحلقيّة التي تتكوّن أثناء البلمرة بالتكاثف. إضافة إلى ما سبق هناك طريق يعتمد على تحويل الأوليغوميرات الحلقيّة إلى بوليميرات خطيّة ذات وزن جزيئي مرتفع بطرائق البلمرة بفتح الحلقات.

1.2.11. بولي (نفتالات الإيثيلين)

لقد وُصف PEN أوّل مرّة عام 1948 [4]. وهو يُحضّر تجاريّاً بتفاعلٍ ذي مرحلتين مكوّن من:

1. أسترة بين حمض 2،6-نفتالين ثنائي كربوكسيليك والغليكول للحصول على مركّب إستريّ منخفض الوزن الجزيئي.
2. تفاعل بلمرة بالتكاثف للمركّب الإستريّ للحصول على بوليمير PEN مرتفع الوزن الجزيئي.

يمكن إمّا استعمال NDC أو الحمض نفسه. عند استعمال إستر ثنائي الميثيل، نحتاج خلاّت التوتياء أو خلاّت المنغنيز بصفته مُحفّزاً عند درجة حرارة $180-260^{\circ}C$ للحصول على (β-هيدروكسي إيثيل) نفتالات، أو ماقبل بوليميره المنخفض الكتلة. ولكن عند استعمال الحمض، لا نحتاج محفّزاً أثناء مرحلة الأسترة الأولى.

بعد الأسترة، يمكن بيسر بلمرة الإسترات المنخفضة الأوزان الجزيئيّة بلمرة بالتكاثف بوجود محفّز بلمرة مثل ثلاثي أوكسيد الأنتيمون، عند درجة حرارة تفاعل $280-300^{\circ}C$، وتحت ضغط منخفض لأقلّ من 1torr لإنتاج بوليمير مرتفع الوزن الجزيئي [7].

لمّا كان PEN يمتلك حلقات نفتالين في بنيته الجزيئيّة، ويتمتّع بلزوجة صهارة أعلى من تلك الموافقة لبوليمير بولي (إيثيلين تِرِفتالات) (PET)، فإنّه يحتاج عند البلمرة درجات

حرارة أعلى، وذلك مقارنةً بــ PET. لذلك نجد PEN أكثر عرضة للتلوّن بسبب الشوائب والأكسدة من PET. ولقد جرى اقتراح عدّة تنويعات على إجرائيّة تصنيع PEN.

على المستوى الصناعي، يمكن قرن سيرورة إنتاج 2,6-NDA بسيرورة إنتاج PEN إذا كانت منشأتا التصنيع قريبتين من بعضهما البعض. يؤدي ذلك إلى حذف بعض الخطوات المرحليّة، مثل تجفيف 2,6-NDA، والتعامل مع 2,6-NDA الصلب[8].

1.1.2.11. الأسترة

يتطلّب إنهاء تفاعل الأسترة فترة طويلة من الزمن. ويمكن أن يترافق تفاعل الأسترة مع تكوّن نواتج تفاعل يمكنها على سبيل المثال أن تشوّه مظهر قالب PEN الناتج.

لذلك، فإنّ تسريع تفاعل الأسترة لا يفيد فقط في تقصير الزمن اللازم لإنتاج PEN، بل يؤدّي أيضاً إلى الإقلال من تكوّن نواتج التفاعل التي تسبّب تدهوراً في نوعيّة المُنتج النهائي، وهذا ما يُعطي لعمليّة التسريع قيمة تقانيّة رائعة.

يقود تفاعل 2,6-NDA مع الإيثيلين غليكول إلى تكوين نواتج ثانويّة، مثل أوليغوميرات إيثريّة تحمل وحدات ثنائي إيثيل غليكول. تُسبّب هذه الكِسَر تدهوراً في نوعيّة المنتج، وفي المظهر النهائي لبوليمير PEN الذي نحصل عليه.

وبهدف تقليل وحدات ثنائي الإيثيلين في المادّة التي يجري تكثيفها، يمكن إجراء عمليّة التكاثف على مرحلتين. في المرحلة الأولى، يُكاثف 2,6-NDA مع الإيثيلين غليكول بوجود الماء في محِمّ تحت ضغط من الآزوت قدره $10\,kp\,cm^{-2}$ ودرجة حرارة $250^{o}C$ لمدّة ساعتين. ثُمّ يُبرّد المحِمّ ويُسترجع المزيج السائل من المُنتج المتبلّر. يتكوّن المُنتج المتبلّر من NDA، وأحادي الإستر 2-كربوكسيل-6-هيدروكسي إيثوكسي كربونيل نفتالين، وثنائي الإستر 6،2-بيس-(هيدروكسي إيثوكسي كربونيل) نفتالين وبعض الأوليغوميرات.

إذا جرى في المرحلة الأولى للتكاثف، ضغط المِحَمّ ليس فقط بالآزوت بل أيضاً بضغط جزئي من الهيدروجين، كانت الشوائب في NDA مُهدرجة[6]. الشوائب المُهدرجة قابلة للانحلال في محلول مائي من الإيثلين غليكول، يمكن منه إعادة تبلّر الأوليغوإسترات.

وأيضاً في طريقة أخرى، يمكننا السماح للألدهيدات، المحتواة في 2,6-NDA الخام، أن تتفاعل مع سُلفيت لتعطي منتجات ألدهيديّة، تُحلّ المنتجات الألدهيديّة في محلول مائي كحولي [6].

ولقد جرى اقتراح إجرائيّة بديلة، يجري فيها تغذية مستمرّة بطين مكوّن من المواد المتفاعلة، ولكنّه محضّر من الميثانول بدلاً من الماء لتسريع مرحلة الأسترة [7]. السيرورة ممكنة حتّى تحت الضغط الجوّي.

2.1.2.11. البلمرة بالتكاثف

تجري أسترة المُنتج المتبلّر المسترجع من سيرورة التنقية بالمحمّ المرحليّة [9] أسترة إضافيّة بالإيثيلين غليكول عند $260-290\,^{o}C$، حيث يجري تقطير الماء الناتج.

التفاعلات الجانبيّة هي تكوّن زمر محذوفة الماء من زمر 2-هيدروكسي إيثيل إستر المتدليّة لينتج منها زمر ڤينيل إستر متدليّة. يمكن لهذه أن تتفاعل لاحقاً تحت طرد خلاّت الألدهيد. المُحفّزات المناسبة هي مركّبات الجرمانيوم، مثل أوكسيد الجرمانيوم، وخلاّت التوتياء، وخلاّت المنغنيز [9]، أو تشكيلة من ثلاثي أوكسيد الأنتيمون وثلاثي ميثيل الفوسفات [7].

ولكن توجد هناك مصادر قلق تتعلّق بالبيئة والصحّة العامّة، حول درجة التحميل بالمعادن، واستعمال المعادن الثقيلة، بما في ذلك المحفّزات المؤسّسة على الأنتيمون، في تصنيع مواد التغليف البوليميريّة للمواد الغذائيّة [10].

3.1.2.11. التبلّر

إنّ بوليميرات PET وPEN المُنتَجَة بالبلمرة في طور الصهارة، هي في طبيعتها تامّة اللاتبلّر تقريباً. يمكن أن يتبلّر PEN إمّا انطلاقاً من الحالة الزجاجيّة أو من الحالة المنصهرة. يمكن الحصول على تعديل متبلّر من النمط α لبوليمير PEN عند تبلّره من الحالة الزجاجيّة، في حين نحصل على تعديل متبلّر من النمط β عندما يتبلّر PEN انطلاقاً من الحالة المنصهرة عند درجة حرارة أعلى. ولكن يمكن الحصول على تبلّر من النمط α عندما يتبلّر PEN من صهارة ذات درجة حرارة منخفضة [11]. إنّ إضافة عامل تنوية،

بنزوات الصوديوم (SB) مثلاً، يؤثّر في التعديل البلّوري، وفي سلوك صهارة بوليمير PEN وذلك عندما يتبلّر مزيجُ PEN مع SB عند درجات حرارة مرتفعة، ولكن ليس عند درجات الحرارة المنخفضة. يلاحظ تكون مزيج من بلّورات PEN من النمطين α و β. في منحنيات المقياس الحراري بالمسح التفاضلي (DSC) تظهر قمّتا انصهار متداخلتان عندما تجري بلورة PEN تحت درجات حرارة عالية بوجود SB، وذلك بدلاً من نمط بلّوري واحد وقمّة انصهار واحدة في حالة PEN النقي[12].

يجري عادة تحويل بوليميرات البوليستر اللامتبلّرة من الحالة اللامتبلّرة إلى الحالة البلّوريّة، وذلك قبل الوصول إلى بلمرة الحالة الصلبة وذلك لرفع درجة حرارة دبقها. يجري ذلك لمنع كريّات أو رقائق ما قبل بوليمير البوليستر من الالتصاق معاً لتكوّن كتلة صلبة واحدة عندما يجري التعامل معها في درجات حرارة مرتفعة[13].

عندما يجري تسخين بوليستر لا متبلّر من درجة حرارة المحيط إلى أعلى من درجة حرارة انتقاله الزجاجي T_g، فإنّه يصبح طريّاً ودبقاً قبل أن يبدأ بالتبلّر. إنّ درجة حرارة التدبّق لبوليستر غير متبلّر هي حوالى 20^oC أعلى من درجة حرارة انتقاله الزجاجي T_g. ولكنّ معدّل تبلّر البوليستر لا يصبح سريعاً بالقدر اللازم للعمليّات التقنيّة حتى تُرفع درجة حرارته فوق ذلك بمقدار 30^oC إضافيّة. ولتحقيق أعلى معدّل للتبلّر يجب رفع درجة حرارة البوليستر حتّى أكثر من ذلك.

يمتلك PET درجة حرارة انتقال زجاجي T_g قدرها 74^oC، ودرجة حرارة التدبّق قدرها 95^oC. ويبقى معدّل التبلّر منخفضاً حتّى يجري رفع درجة حرارة PET إلى ما يفوق 125^oC، وعملياً تجري عموماً بلورة PET عند درجات حرارة تتراوح بين $150\text{-}190^oC$.

يمتلك PEN درجة حرارة انتقال زجاجي T_g قدرها 120^oC، ونقطة انصهار بلّوري T_m قدرها 270^oC. ويُبدي ذروة تبلّر بين 180^oC و 220^oC. أمّا درجة حرارة تدبّقه فهي حوالى $140\text{-}150^oC$ عندما يكون في حالته اللامتبلّرة. أمّا درجة حرارة التبلّر المنصوح بها لبوليمير PEN فهي في المجال $180\text{-}220^oC$.

أثناء عمليّة التبلّر، يمر البوليستر بمرحلة دَبِقة. يحدث ذلك في الفترة الزمنيّة بين اللحظة التي تتجاوز فيها حرارة البوليستر درجة حرارة التدبّق، واللحظة التي يصبح فيها

البوليستر جيّد التبلّر. لذلك يجب أن توفّر معظم الأجهزة التجاريّة للبلورة المستمرّة للبوليسترات تحريكاً نشطاً منعاً من تعنقد أو تكتّل كريّات البوليستر. هناك نوعان واسعا الاستعمال من تجهيزات البلورة المستمرّة، وتحديداً، الأوعية الهزّازة، والأسرّة المميّعة.

إلاّ أنّه يمكن لما قبل البوليمير (البوليمير المرحلي) أن يمتصّ الرطوبة من الجوّ ضمن الظروف المحيطة أثناء تكوّن الكريّات أو غير ذلك من العمليات. تكوّن الرطوبة، أو المحتوى المائي مكوّناً طيّاراً مهمّاً، يجب أخذه في الحسبان أثناء تسخين الكريّات عند التبلّر.

عند تعريض كريّات PEN للشروط المطلوبة للتبلّر، تخضع الكريّات لتمدّد سريع وهي تُسخَّن إلى ما يُقارب درجة حرارة التبلّر. ينتج من ذلك تكوّن قشرة منتفخة، تصبح دبقة جداً، على مُعظم الكريّات. وبثوانٍ تتعنقد الكريّات بقوّة مكوّنة تكتّلات ضخمة، لاتصمد أمام التحريك النشط.

يمكن منعاً من تكّون القشرة المنتفخة، أن يجري تبلّر كريّات PEN تحت ضغط مساوٍ أو أعلى من ضغط أبخرة المركّبات الطيّارة المحتواة في كريات PEN. وهذا ما يفيد في تجنّب تشوّه كريات PEN أثناء التبلّر [13].

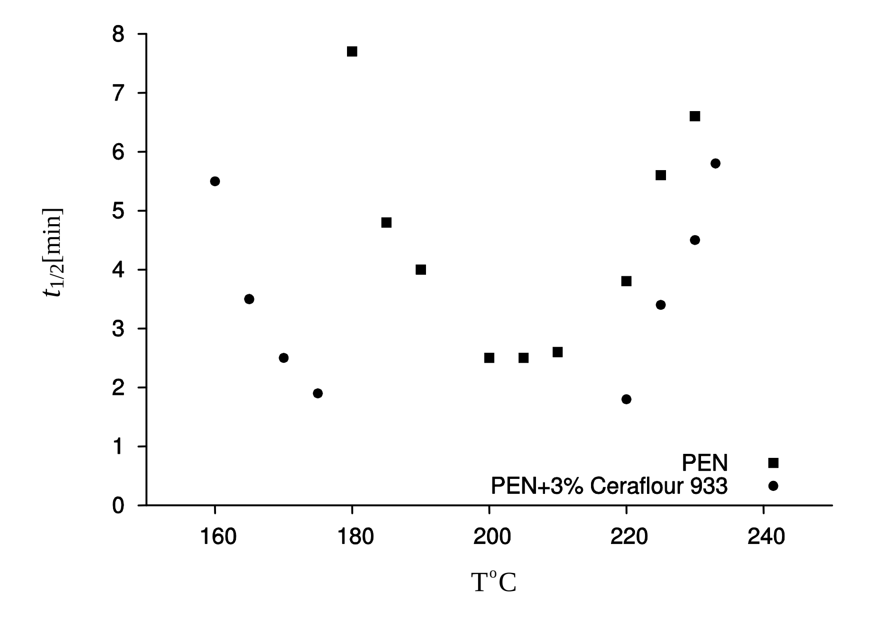
المعالجة بثاني أوكسيد الكربون في الحالة فوق الحرجة. تتأثّر سيرورة التبلّر بالمعالجة بثاني أوكسيد الكربون في الحالة فوق الحرجة [14]. حيث يجري الحصول على بنية من مرتبة أعلى مع بُلّيرات (Crystallites) دقيقة في درجات حرارة تقع في المجال $110\text{-}170^{o}C$. بعد المعالجة تنخفض درجة حرارة الانتقال الزجاجي بأكثر من $50^{o}C$، وتجري بلورة أغشيّة PEN. يُرْجَعُ الانخفاض الكبير في درجة الانتقال الزجاجي إلى امتصاص غشاء PEN لجزيئات CO_2. تؤدّي زيادة ضغط CO_2 إلى زيادة كميّة CO_2 المُمتصّة، ويخفض درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ويُعزّز التبلّر.

ينقص قياس البُلَّيرات مع نقصان درجة حرارة المعالجة. ويُقترَحُ أنّ المعالجة بثاني أوكسيد الكربون تعزز تكوّن نوى في الحالة اللامتبلّرة عند درجات حرارة منخفضة، يلي ذلك تكوّن البُلَّيرات الدقيقة.

الإضافــات. تُسرّع بعض الإضافــات، مثل پولي (إيثيليــن) منخفــض الكتلــة الموليّــة، Ceraflour 991™، أو پولــي (أميد) منخفض الكتلة الموليّــة Ceraflour 993™، أو

بولي (1،4-بوتيلين سيباكات)، سيرورة تبلّر PEN عند درجات الحرارة المنخفضة أو المرتفعة تسريعاً ملموساً [16,15].

ولقد جرى تحرّي معدّل التبلّر بشكل أعمق عن طريق قياس $t_{1/2}$ في تجارب DSC. يمثّل $t_{1/2}$ معدّل التبلّر الإجمالي، وهو يُعيّن بمُعدّلات التنوية والنمو الخطّي. يبين الشكل (1−11) أزمنة أنصاف عمر التبلّر بدلالة درجة حرارة التبلّر.



الشكل (1-11): أنصاف عمر معدّل التبلّر بدلالة درجة حرارة التبلّر لكلّ من PET وPEN بوجود إضافات

يجري التحكّم بمعدّل التنوية للنوى الأوّليّة بالاعتماد على الأنتالبيّة الحرّة لتبلّر نواة ذات حجم حرج (ΔG^*)، وبالطاقة الحرّة للتنشيط (ΔG_η)، التي تتحكّم بانتشار المقاطع البوليميريّة عبر حدود الطور. في منطقة درجات الحرارة المرتفعة، تُسيطر ΔG^* مُتحكّمةً بمعدّل التنوية، في حين تتحكّم ΔG_η بمعدّل التنوية في منطقة درجات الحرارة المنخفضة في حالة التبلّر البارد.

عند درجات الحرارة المنخفضة يجري إرجاع الفعل إلى تحسُّنٍ في الحركة الجزيئية لـــ PEN، وتحديداً تنخفض درجة حرارة الانتقال الزجاجي عند إضافة الإضافات. وعند

درجات الحرارة المرتفعة، يفترض حدوث انفصالٍ للطور بين الإضافة وPEN. حيث تعمل القطيرات المنفصلة من الإضافات بصفتها نوى غير متجانسة لتبدأ تفاعل تنوية أوّلي.

معادلـــة أڤرامـــي (Avrami). غالباً ما يجري وصف حركيّة التبلّر بواسطة معادلة أڤرامي [17].

$$1-\phi = \exp(-kt^n) \qquad (1\text{-}11)$$

ϕ النسبة الحجميّة للمادّة البلّوريّة

k مُعامل الحركيّة

t الزمن

n الأسّ في معادلة أڤرامي

تمكن إعادة كتابة المعادلة (1-11) بالصيغة التالية

$$\ln\ln\frac{1}{1-\phi} = \ln k + n\ln t$$

يمكن تحقيق تبلّر عالٍ لبوليمير PEN وذلك عندما يجري تحت درجة حرارة ثابتة. يمكن وصف معدّل التبلّر بمعادلة أڤرامي مع أسّ n يساوي 2.5. أمّا طاقة التنشيط للتبلّر تحت درجة حرارة ثابتة فهي محدّدة بالقيمة $250\,\text{kJ mol}^{-1}$ [18].

4.1.2.11. البلمرة في الحالة الصلبة

بعد أن يتبلّر ما قبل بوليمير PEN، يمكن تجفيفه ثُمّ بلمرته في الحالة الصلبة دفعة واحدة أو في سيرورة مستمرّة[13]. البلمرة في الحالة الصلبة هي تقنيّة تهدف إلى زيادة الوزن الجزيئي للبوليستر. ومن الشائع إنتاج بوليسترات ذات أوزان جزيئيّة أعلى من أخرى ذات التركيب نفسه، ولكن بوزن جزيئي أخفض باستعمال البلمرة في الحالة الصلبة.

تُعتبر البلمرة في الحالة الصلبة لما قبل البوليميرات مفيدة لأنها تتيح تفادي التعامل مع البوليميرات ذات الأوزان الجزيئيّة المرتفعة وذات اللزوجة الفائقة الارتفاع عند الانصهار أثناء طور البلمرة. كما يجري جوهرياً تفادي التفكّك الحراري أثناء البلمرة في الحالة الصلبة لما قبل البوليميرات.

في بلمرة الصهارة يكون الجزء الأكبر من التفاعل تفاعل أسترة تبادليّة، وذلك بسبب حقيقة أنّ التحلّل الحراري يُبطل جزءاً كبيراً من أسترة زمر الكربوكسيل النهائيّة. في البلمرة في الحالة الصلبة يكون جزءٌ أكبر من التفاعل تفاعلَ أسترة[19]. تشمل الأسترة زمر الكربوكسيل وزمر الهيدروكسيل المتبقية. وهناك نمطٌ آخر من التفاعل هو إضافة زمر الهيدروكسيل المتبقية إلى زمر الفينيل إستر.

أثناء التسخين الطويل الأمد في الحالة الصلبة، تتعنقد سلاسل البوليمير في بنى فوق جزيئيّة تسمّى المتكوّرات، وهي بطريقة ما شبيهة بالبنى الحبيبيّة في المعادن. تنمو هذه المتكوّرات قطريّاً بدءاً من نقطة التنوية حتّى تلتقي بمتكوّرة أخرى. تسبّب المتكوّرات الضخمة هشاشة وتخفض مقاومة الشدّ في البوليمير. يمكن التحكّم بحجم المتكوّرات بالتحكّم بعدد النوى الموجودة، حيث كلما زاد عدد نوى التبلّر صَغُرَ حجم الكريات. كما تؤدي أيضاً فترات التسخين الأقصر إلى متكوّرات أصغر. يؤدي غياب المتكوّرات الكبيرة إلى بوليميرات أقوى وأقلّ هشاشة[20].

تتراوح درجات حرارة البلمرة المناسبة في الحالة الصلبة بين درجة الحرارة التي تأتي مباشرة بعد عتبة درجة حرارة تفاعل البلمرة وترتفع لتصل إلى قرب درجة حرارة التدبق لما قبل بوليمير PEN ببضع درجات.

تتراوح درجة الحرارة المستعملة في البلمرة في الحالة الصلبة لبوليمير PEN المتبلّر بين $240^{o}C$ وتصل إلى حوالى $265^{o}C$. ومع تقدّم البلمرة في الحالة الصلبة لما قبل بوليمير PEN، ترتفع درجة حرارة تدبقه. لذلك يمكن رفع درجة حرارة البلمرة في الحالة الصلبة تدريجيّاً مع تقدّم السيرورة[13].

تجري البلمرة في الحالة الصلبة بوجود تيّار من غاز خامل أو تحت الخلاء. ويجري تصميم المُفاعل بحيث يتدفّق الغاز تدفقاً متجانساً عبر بوليستر ما قبل البوليمير. تكون اللزوجة الجوهريّة لما قبل البوليمير، المُقاسة في مزيج فينول : رباعي كلورو إيثان بنسبة $60:40$، مساوية $0.2\,\mathrm{dl\,g^{-1}}$، على نحو نموذجي، وهي سترتفع لتصل إلى $0.8\,\mathrm{dl\,g^{-1}}$. يتراوح زمن الإقامة في المفاعل بين 6 إلى 24 ساعة.

يؤدي استعمال ما قبل بوليمير اسفنجي من PEN، المترافق مع مرحلة إزالة للمواد الطيّارة، وذلك قبل البلمرة في الحالة الصلبة، إلى سيرورة بلمرة في الحالة الصلبة سريعة

وعالية الانتاجيّة لبوليمير PEN. كما إنّ استعمال ما قبل بوليمير PEN الاسفنجي يتيح درجة حرارة أخفض للبلمرة في الحالة الصلبة[21].

يمكن تحقيق بلمرة سريعة في الحالة الصلبة تحت درجات حرارة عالية لبوليميرات متبلّرة متلدّنة حرارياً بتطبيق شروط من الإجهاد السطحي المحرّض ميكانيكيّاً والاحتكاك على جسيمات البوليمير عند درجات حرارة بوادر نقاط الانصهار [20].

تتطلّب هذه التقنيّة تبريداً سريعاً للبوليميرات إلى درجة حرارة أخفض من درجة حرارة الانتقال الزجاجي باستعمال التبريد بالتماس المباشر مع أبخرة سوائل مبرّدة. توفّر البلمرة السريعة في الحالة الصلبة تحت درجات حرارة عالية إمكانيّة تحضير بوليميرات عالية الوزن الجزيئي، ذات لزوجة جوهريّة عالية، وخواص ميكانيكيّة متميّزة. كما إنّ هذه الطريقة تفيد في التخلّص بشكل ملحوظ من التفكّك الكيميائي للبوليميرات.

يمنع التبريد السريع الآني المباشر نمو متكوّرات كبيرة، التي تسبب هشاشة البوليمير وتدهور الخواص الميكانيكيّة للبوليميرات المتبلمرة في الحالة الصلبة. ولقد جرى تطبيق هذه الطريقة على بوليميرات مثال پولي(أميد) (PA) وپولي(تِرفتالات البوتيلين) (PBT).

يمكن زيادة معدّل البلمرة في الحالة الصلبة للمواد التي لا تحتوي على محفّزات الأنتيمون أو الجرمانيوم من المراحل السابقة، بإضافة كميّة مُحفّزة من p-تولوين سلفونات التوتياء [10].

الأسترة التبادليّة. في مزائج 1:1 من PET وPEN، وعند مستويات أسترة تبادليّة أعلى من 23 في المئة، تسعى المزائج إلى التحوّل إلى نظام من طور واحد، ويُثَبِّط التبلّر البارد لبوليمير PET بسبب النقصان المهم في أطوال مقاطع PET. أمّا عند مستويات أخفض من الأسترة التبادليّة فتبقى المزائج منفصلة الطور [22].

لقد جرت دراسة تفاعل الأسترة التبادليّة في حالة مزائج 1:1 من پولي(ترفتالات البنتيلين) (PPT) مع PEN. إنّ مزائج PEN وPPT هي أساساً غير قابلة للامتزاج. ولكن عند التسخين أو المعالجة الحراريّة عند درجات حرارة قدرها 300^oC ولفترة طويلة من الزمن، يندمج الطوران الأصليّان في طور واحد مكون من بوليسترين وبعض نسب صغيرة من بوليسترات مشتركة. لا يرجع الارتفاع في قابليّة الامتزاج إلى الأسترة

التبادليّة، كما تبيّن ذاك تجارب مطيافيّة الطنين المغناطيسي النوويّ (NMR). يُظهر التحليل بالأشعّة السينيّة أنّ المزيج يفقد تماماً قدرته على التبلّر فقط عندما يسخّن إلى $300^{o}C$ مدّة 60 دقيقة أو أكثر. مشيراً إلى تكوّن بوليسترات مشتركة تامّة العشوائيّة [23].

لقد جرت دراسة حركيّة تفاعل الأسترة التبادليّة لمزائج PEN\PET باستعمال المركّبات النموذجيّة ثنائي بنزوات الإيثيلين (BEB) و ثنائي نفتاوات الإيثيلين (NEN). ولقد جرى اتباع تفاعل التبادل بين BEB وNEN بمطيافيّة ^{1}H-NMR [24].

لقد وُجد أنّ تفاعل الأسترة التبادليّة الإجمالي يتبع قانوناً من المرتبة الثانية. وجرى التيقن من عكوسيّة الأسترة التبادلية بتسخين سلسلة مختلطة من 1-بنزوات 2-نفتالين إيثيلين (BEN). وصل كلٌ من التفاعل المباشر لكميّات متساوية موليّاً من المواد المتفاعلة، والتفاعل العكسي، إلى التوازن عند النسب الموليّة نفسها من المواد الداخلة في التفاعل وتلك الناتجة منه وهي تقريباً 0.25 : 0.50 : 0.25 من BEB وBEN وNEN بالترتيب.

يمكن تعزيز تفاعلات الأسترة التبادليّة بالتشعيع بحزمة إلكترونيّة [25]. ويمكن كتابة تفاعل الأسترة التبادليّة شكليّاً، كما يلي :

$$-\text{NEN}- + -\text{TET} \leftrightarrow -\text{NET}- + -\text{TEN}- \qquad (2\text{-}11)$$

هنا E هي وحدة الإيثيلين غليكول، وT هي وحدة تِرِفتالات، وN هي وحدة نفتالات.

إذا كانت النسب الموليّة في البدء لوحدات NEN وTET هي a و b مع $a+b=1$، و x هي النسبة الموليّة من البوليمير المشترك NET، عندئذ، بافتراض حدوث تفاعل عكوس من الدرجة الثانية، يظهر قانون حركيّة التفاعل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2x^2 \qquad (3\text{-}11)$$

عند التوازن يكون $dx/dt=0$ و $x=x_e$. بوضع $k=k_1=k_2$ والتعويض في المعادلة (3-11) يمكن الحصول على صيغة أبسط،

$$\frac{dx}{dt} = k(x_e - x) \qquad (4\text{-}11)$$

وبوضع $r=x/a$ لترمز إلى نسبة الأسترة، ثُمّ مُكاملة المعادلة (4-11) يمكن الحصول على العلاقة التالية :

$$\ln \frac{b}{b-r} = kt \qquad (5\text{-}11)$$

يمكن تحديد مدى الأسترة التبادليّة باستعمال تقنيّات NMR، وبهذا يمكن تحديد الثوابت الحركيّة $k = k_1 = k_2$ برسم تغيّرات $-\ln[(b-r)/r]$ بدلالة زمن التفاعل t.

لقد جرى الحصول على علاقة خطيّة في حالة تركيبات مختلفة من المزائج، وهذا ما يشير إلى أنّ آليّة التفاعل المفترضة صالحة[26]. ونجد أمثلة على الثوابت الحركيّة التي جرى الحصول عليها في حالة نسب موليّة بدئيّة مختلفة لـــNDA عند 300°C في الجدول (11-2).

الجدول (11-2): ثوابت حركيّة تفاعل الأسترة التبادليّة عند 300°C [26]

النسبة المئويّة الموليّة من NDA عند البدء	$k/[\text{min}^{-1}]$
03.2	0.08
13.6	0.07
31.2	0.05
56.3	0.08
78.2	0.11

عند 290°C يكون ثابت الحركيّة $0.050\,\text{min}^{-1}$، وعند 310°C يكون ثابت الحركيّة 0.141min^{-1}، ومن هذه المعطيات تُحسب طاقة التنشيط لنجدها $140.4\,\text{k J mol}^{-1}$.

درجة البلمرة. لقد جرى إيجاد علاقة تجريبيّة تعبّر عن تغيّر الوزن الجزيئي، عن طريق مراقبة اللزوجة الجوهريّة كتابع للزمن عند درجات حرارة مختلفة للحالة الصلبة[27]. وقد وُجِدَ :

$$M_n = M_{n,0} + k\sqrt{t} \qquad (6\text{-}11)$$

M_n المتوسط العددي للوزن الجزيئي عند اللحظة t

$M_{n,0}$ المتوسط العددي للوزن الجزيئي عند لحظة البدء

k ثابت الحركيّة

t الزمن

يمكن الحصول على موسطات آرينيوس (Arrhenius) بإجراء التجارب عند درجات حرارة مختلفة. وهكذا نجد أنّه في حالة PEN نحصل على العلاقات :

$$M_n = 1.33 \times 10^4 + 1.78 \times 10^6 \times \exp\left(-\frac{27922.83}{RT}\right) \times k\sqrt{t}$$

أمّا في حالة PET، فنجد أنّ [28]

$$M_n = 1.99 \times 10^4 + 624 \times 10^{10} \times \exp\left(-\frac{22800}{RT}\right) \times k\sqrt{t}$$

2.2.11. البوليميرات المشتركة

في حالة البوليميرات المشتركة بولي (إيثيلين ترفتالات-co-نفتالات) مع كميّة صغيرة من النفتالات، يُلاحظ انخفاض نقطة الانصهار، في حين تكون درجة حرارة الانتقال الزجاجي أعلى منها في حالة PET. تنخفض معدّلات تبلّر البوليميرات المشتركة مع ازدياد المحتوى من المونوميرات المشتركة. وتتحسّن خواص الشدّ للبوليميرات المشتركة، مع نسبة 3–4 في المئة من النفتالات، تحسّناً ملموساً بالمقارنة مع PET. وهكذا تتحسن خواص PET مع استعمال كميّات صغيرة من النفتالات، وذلك دون زيادة ملحوظة في التكلفة [29] .

تتبلّر البوليميرات المشتركة العشوائيّة بولي (إيثيلين-co-بوتيلين 2،6- نفتالات) على كامل طيف التركيبات [30] وهي تُبدي نقطة يوتكتيّة. تكوِّن البوليميرات المشتركة حصريّاً بلورات من النمط PEN أو بلّورات من النمط PBN حيث يرمز PBN إلى بولي (نفتالات البوتيلين) . يحدث انتقال من البلّورات من النمط PEN إلى البلّورات من النمط PBN بنسبة تساوي 1:1 تقريباً من مركِّبات الكحول في البوليمير المشترك [31] . تسمّى هذه الظاهرة ظاهرة التبلّر المشترك المتساوي الشكل الإثنائيisodimorphic co-crystallization.

تسلك البوليميرات المشتركة بولي (1،4-حلقي هكسيلين ثنائي ميثيلين ترفتالات-co-1،4-حلقي هكسيلين ثنائي ميثيلين 2،6-نفتالات) (P(CT-co-CN)) سلوكاً مماثلاً، فيما يتعلّق بالتبلّر، لسلوك بولي (إيثيلين-co-بوتيلين 2،6-نفتالات) [32] . أما البوليميرات المشتركة بولي (إيثيلين 2،6-نفتالات-co-1،4-حلقي هكسيلين ثنائي ميثيلين 2،6-نفتالات) (P(EN-co-CN)) فهي لا تتبلّر عند وسط التركيبة البوليميريّة المشتركة، في حين تُبدي البوليميرات المشتركة بولي (بوتيلين 2،6-نفتالات-co-1،4-حلقي هكسيلين ثنائي ميثيلين

2،6-نفتالات) ((P(BN-co-CN)) وبولـــي (سداســـي ميثيلين 2،6-نفتالات -co-1،4-حلقي هكسيلين ثنائي ميثيلين 2،6-نفتالات) ((P(HN-co-CN)) قمم انصهار وتبلّر واضحة. يشير هذا السلوك إلى أنّ البوليميرين المشتركين (P(BN-co-CN و (P(HN-co-CN كليهما يُبديان سلوك تبلّر مشترك. وتبدي البوليميرات المشتركة من (P(BN-co-CN نقطة يوتكتيّة وتبلّراً مشتركاً متساوي الشكل الإثناني.

وبالمقابل تزداد درجة حرارة الانصهار للبوليمير المشترك (P(HN-co-CN ازدياداً مستمرّاً مع ازدياد المحتوى من CN بدون ظهور درجة انصهار يوتكتيّة. يشير هذا إلى أنّ البوليمير المشترك (P(HN-co-CN يُظهر تبلّراً مشتركاً متساوي الشكل[34,33]. وغالباً ما تجري بلمرة بوليسترات PET وPEN بلمرة مشتركة مع مُعدّلات تبلّر مثل حمض الإيزوفتاليك (IPA) و1،4-حلقي هكسان ثنائي ميثانول (CHDM)، لتكوين بوليسترات مشتركة ذات خواص تشغيل أفضل. سوف نصنّف بوليسترات الترفتالات وبوليسترات النفتالات بأنها بوليميرات بولي (آريلات).

طريق الاصطناع المُفضّل لهذه البوليميرات المشتركة هو الأسترة التبادليّة. هناك مرحلتان في تحضير بولي (إيثيلين-1،4-حلقي هكسان ثنائي ميثيلين آريلات) (PECA).

المرحلة الأولى هي تكوين 2،6-بيس-(هيدروكسي إيثيل)آريلات (BHEA) وبيس -(هيدروكسي ميثيل حلقي هكسان)-آريلات (BHCA)، بالترتيب، من الأسترة التبادليّة لمركّب 2،6-ثنائي ميثيل نفتالات أو ثنائي ميثيل تِرِفتالات (DMT) مع الإيثيلين غليكول أو CHDM. المرحلة الثانية هي تكوين PECA من البلمرة بالتكاثف لمزيج BHEA وBHCA عند درجات حرارة مرتفعة وضغط منخفض[35].

تُبطّئ مستوياتٌ متواضعة من IPA التبلّرَ، وترفع خواص حاجز الأوكسجين. وتكسر مستويات أعلى من IPA البنية البلّوريّة وتؤدّي إلى بوليميرات مشتركة لا متبلّرة، ذات خواصّ حاجزة جيّدة. ومن ناحية أخرى تُظهر هذه البوليسترات المشتركة مقاومة سيّئة للصدم وغير ذلك من الخواص الميكانيكيّة. إلا أن مستوياتٌ متواضعة من CHDM تُبطّئ التبلّرَ وتخفض خواص حاجز الأوكسجين.

من المعلوم أنّ مستويات أعلى من CHDM تكوِّن بوليسترات مشتركة غير متبلّرة. تُستعمل هذه المواد استعمالاً تجارياً واسعاً في العديد من التطبيقات التي تشمل الصفائح

العالية السماكة، لوحات إشارات الطرقات، والطرود الطبيّة، وغيرها. تتمتّع هذه البوليسترات المشتركة بمقاومة ممتازة للصدم وغير ذلك من الخواص الميكانيكيّة، ولكن خواص حاجز الأوكسجين لديها أخفض من تلك الموافقة للبوليسترات المشتركة المعدّلة بمركّب IPA، وخواص حاجز الأوكسجين أخفض من تلك الموافقة لـــPET [36]. وفي حالة البوليميرات المشتركة المكوّنة من PEN وپولي (إيثيلين-2،7-فينانترات) (PEP) تزداد درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g مع ازدياد مُركِّبة PEP [37].

1.2.2.11. مركّبات ثنائي هيدروكسي إيثوكسي العطريّة

تمتلك البوليسترات المشتركة من 2،6-نفتالات ومشتقات ثنائي هيدروكسي إيثوكسي العطريّة، انظر الجدول (3-11)، انحلاليّة أفضل من PEN وPBN في المذيبات اللابروتونيّة. أمّا الخواص الحراريّة وامتصاص الرطوبة للبوليسترات المشتركة فهي تُقارن أو أفضل من تلك الموافقة التي يمتلكها PEN أو PBN [38]. نظراً إلى الانحلاليّة المحسّنة، تمتلك البوليسترات المشتركة تطبيقات مفيدة مثل الدهانات، والورنيش، واللواصق الإنشائية.

لقد جرى اصطناع وبناء واستعمال عدد من المونوميرات المشتركة المسرودة في الجدول (3-11). فمثلاً جرى تحضير مركّبات ثنائي هيدروكسي الإيثوكسي بتفاعل 1mol من بيسْفينول A مع 2.1mol كربونات الإيثيلين بوجود يوديد البوتاسيوم عند 80-120°C. وقد جرى تحقيق مردود قدره 70 في المئة أو يزيد عن ذلك.

الجدول (3-11): مونوميرات مشتركة لبوليسترات النفتالات [38]

المركّب	نقطة الانصهار °C
بيس-(2-هيدروكسي إيثيل)-بيسْفينول A	110-111
بيس-(2-هيدروكسي إيثيل)-هيدروكينون	105-106
بيس-(2-هيدروكسي إيثيل)-بيفينول	210-211
بيس-(4-(2-هيدروكسي إيثوكسي)بنزين)-إيثر	119-121
بيس-(4-(2-هيدروكسي إيثوكسي)بنزين)-سلفون	180-181
بيس-(2-هيدروكسي إيثيل)- بيسفينول H	109-110
بيس-(4-(2-هيدروكسي إيثوكسي)بنزين)-فلورين	126-128

لقد جرى اصطناع البوليسترات المشتركة باستعمال المنتجات المذكورة في الجدول (11-3) و 2،6-بيس-(هيدروكسي إيثيل) نفتالات أو 2،6-بيس-(هيدروكسي بوتيل) نفتالات، وذلك بتقنيّة تكاثُف الصهارة، والتقطير لإزالة الإيثيلين غليكول[38]. ولقد جرى استعمال خلاّت التوتياء، وثالث أوكسيد الأنتيمون بصفتهما مُحفّزان. ولقد جرى توصيف البوليسترات المشتركة توصيفاً موسّعاً وذلك فيما يتعلّق بلزوجتها الجوهريّة وانحلاليّاتها، وخواصها الحراريّة، وامتصاصها للرطوبة. يمكن العثور على التفاصيل في الأدبيات[38].

2.2.2.11. مطاطيات پولي(إيثر إستر)

يجري اصطناع مطاطيات پولي(إيثر إستر) كتلية التعاقب (PEE) باستعمال DMT وNDC. المُركّبات الكحوليّة هي 1،4-بوتان ديول، وپولي(رباعي ميثيلين إيثر)غليكول ذو وزن جزيئي قدره 1000. تؤدّي وحدات پولي(رباعي ميثيلين إيثر غليكول ترِفتالات) دور المقاطع الطرية في البنية التعاقبيّة. يؤدي إقحام زمرة 2,6-NDA في المقطع القاسي المكوّن من وحدات ترِفتالات و2،6-نفتالين ثنائي كربوكسيلات و1،4-بوتان ديول، إلى تحسين مقاومة الأشعّة فوق البنفسجيّة لمركّب PEE الناتج[39].

3.2.2.11. البوليميرات المشتركة الثلاثيّة

تُبدي البوليسترات نصف البلّوريّة المحتوية على كِسَر ترِفتالات وإيزوفتالات ونفتالات خواص ممتازة في حجز مرور الغازات. ويمكن الوصول إلى مستوى عالي الكثافة، بجمع التبلّر الحراري مع التبلّر المحرّض بالإجهاد.

يجري تكاثف الإيثيلين غليكول و2,6-NDA وحمض الترفتاليك (TPA) وIPA باستعمال محلول مائي 10 في المئة من هيدروكسيد رباعي ميثيل الأمونيوم. ويستعمل ثلاثي أوكسيد الأنتيمون وخلاّت الكوبالت بصفتهما مُحفزين. يجرى التفاعل في جو من غاز خامل وتحت الضغط عند البدء، حتى درجة حرارة $260^{o}C$، ثُمّ يجري خفض الضغط على مراحل مع رفع درجة الحرارة لتصل إلى حوالى $274\text{-}288^{o}C$.

يجري بثق البوليمير في خيوط باستعمال مضخّة للصهارة عند قعر المُفاعل. وتُبرّد الخيوط في حمام مائي وتقطّع إلى كريّات لابلّوريّة. تمتلك الكريّات لزوجة جوهريّة قدرها

$0.60\,dl\,g^{-1}$ في مزيج فينول/رباعي كلورو إيثان بنسبة 60 \ 40 عند 30°C. وبعد تكوين الكريّات تمكن زيادة الوزن الجزيئي للبوليمير بالبلمرة في الحالة الصلبة.

يمكن تحقيق كتلة حجميّة قدرها $1.455\,g\,cm^{-3}$ بجمع التبلّر المحرّض بالإجهاد مع التبلّر الحراري.

في التبلّر المحرّض بالإجهاد، يجري شدّ المادّة البوليستريّة بمعدّل ودرجة حرارة مناسبين لتحقيق التبلّر في البوليستر. وهي ،في حالة التركيبات البوليستريّة التي ندرسها هنا، تتراوح في المجال 80-140°C بالنسبة إلى درجة الحرارة، ومن 300/s في المئة إلى 1500/s في المئة بالنسبة إلى معدّل الشد. أمّا نسبة الشدّ المناسبة فهي حوالى 8 إلى حوالى 24. أمّا في حالة شدّ الألياف أو توجيها فنسبة الشدّ المناسبة هي حوالى 2 إلى حوالى 8.

يمكن صنع السلع المقولبة، وخصوصاً الحاويات كالقوارير أو الجِرار، من راتنجات بوليستر البوليميرات المشتركة باستعمال طرائق قولبة الصهارة. يمكن صنع الحاويات والقوارير دون الحاجة إلى إضافة مسرّعات أومبطّئات تبلّر. وتحوي هذه المواد مستويات منخفضة من خلاّت الألدهيد [40].

3.2.11. المزائج

1.3.2.11. المزائج من PET وPEN

تزيد إضافة PEN إلى بوليمير PET الأداء الحراري. إلا أنه في طيف واسع من التركيبات يكون المزيج لا متبلّراً بشكل جوهري، وهذا ما يعني أنّه لا تمكن بلورته.

في حالة سلعة مقولبة بالشدّ والنفخ، نحتاج التبلّر لأنّه يوفّر المستويات الضروريّة من التوجيه، وخواص الحجز، ويتحكّم بتوزيع المادّة. وهناك أيضاً مشكلة مع الأطوار غير المتوافقة التي تجعل السلعة غير شفافة.

يمكن إخضاع مزائج PEN\PET لبلمرة في الحالة الصلبة لزيادة اللزوجة الجوهريّة أو لتخفيض توليد خلاّت الألدهيد. أثناء سير عملية البلمرة في الحالة الصلبة، يزداد مدى تقدّم تفاعل الأسترة التبادليّة. يُسبّب المستوى المنخفض من الأسترة التبادليّة شفافيّة سيّئة في حين يمنع المستوى المرتفع منها التبلّرَ المحرّض بالإجهاد والخواص الميكانيكيّة السيئة.

يمكن قياس الأسترة التبادليّة بواسطة مطيافيّة NMR. حيث تجرى فيها المقارنة بين شدّات الإشارة الناتجة من بروتونات الإيثيلين المتعلّقة بسلاسل 2،6-نفتالين ثنائي كربوكسيلات/الإيثيلين غليكول ترِفتالات، وشدّات الإشارة الناتجة من بوليمير مشترك تامّ العشوائيّة مكوّن من 2,6-NDA وTPA والإيثيلين غليكول.

ولمّا كان الوزن الجزيئي يزداد أثناء المعالجة الحرارية، فإنّ كلاً من التكاثف والأسترة التبادليّة وجب أخذهما في الاعتبار معاً[41].

تؤدي إضافة مثبّتٍ على أساس الفوسفيت هو بيس-(2،4-ثنائي-ترت-بوتيل فينيل)-خماسي إيريثريتول ثنائي فوسفيت (Ultranox 626™) إلى خفض مدى تقدّم الأسترة التبادليّة أثناء البلمرة في الحالة الصلبة. كان من المتوقّع أن يُثبّط ثلاثي فينيل فوسفيت الأسترة التبادليّة، ولكن لم يكن بالإمكان التوثّق من ذلك تجريبيّاً[42].

وبالمقابل، فإنّ إضافة 2،2′-بيس-(1،3-أوكسازولين) (BOZ) إلى مزائج من PET وPEN تسرّع تسريعاً جوهرياً الأسترة التبادليّة بين PET وPEN عند 275°C[43]. إن طاقة تنشيط تفاعل الأسترة التبادليّة للمزيج التفاعلي PEN\PET بوجود BOZ هي $94.0\,kJ\,mol^{-1}$ وهي أخفض من $168.9\,kJ\,mol^{-1}$ التي توافق قيمة طاقة تنشيط التفاعل نفسه بدون BOZ[44].

إنّه من الممكن التحكّم في آن معاً بمعدّل تغيّر اللزوجة الجوهريّة (IV) ومعدّل الأسترة التبادليّة لمزيج من PET وPEN أثناء البلمرة في الحالة الصلبة. تشتمل الطريقة على توفير PEN ذي لزوجة جوهريّة أولى وPET ذي لزوجة جوهريّة ثانية. ثُمّ يتفاعل PEN وPET بوجود مركّب إيثيلين غليكول وبكميّة كافية للوصول إلى اللزوجة الجوهريّة النهائيّة المرغوبة، ولتحقيق مستوى الأسترة التبادليّة في المنتج المبلمر بلمرة مشتركة من PET\PEN[45]. ونظراً إلى المقاومة الحراريّة المُحسّنة، يمكن استعمال المادّة للحاويات ذات المحتوى الساخن.

2.3.2.11. المزائج من PBT أو پولي(أميد) وPEN

تُبدي مزائج PEN\PBT تحسّناً في الخواص الميكانيكيّة. وتصبح مزائج PA 6.6 وPEN أكثر هشاشة من مكوّناتها البوليميريّة المتجانسة. لا يحدث أي تفاعل كيميائي في

مزائج PEN\PA 66 و PEN\PBT عند معالجة الصهارة. إلاّ أنّ مقاس المنطقة في حالة مزائج PEN\PBT هو على الأقل أصغر بمرتبة من الصغر من ذلك الموافق لمزائج PEN\PA 66 [47,46]. يبيّن الجدول (11-4) درجات حرارة الانتقال الزجاجي لمزائج PEN\PBT. تُظهر المنظومة درجتي حرارة انتقال زجاجي.

الجدول (11-4): درجات حرارة الانتقال الزجاجي لمزائج PEN \ PBT [47]

PEN% [a]	0	30	40	50	60	70	100
$T_g/^{\circ}C$(PBT)	59.2	65.5	65.2	65.7	70.0	76.3	
$T_g/^{\circ}C$(PEN)		117.3	117.4	119.2	123.1	123.2	132.6

[a] النسبة المئويّة وزناً.

3.3.2.11. المزائج من HDPE وPEN

إن HDPE مادّة معروفة وناجحة في تشكيل القوارير بسيرورة قولبة النفخ بالبثق التي تجري في خطوة واحدة. وهي السيرورة التي يجرى وفقها تصنيع السواد الأعظم من القوارير البلاستيكيّة والحاويات المشابهة. يتمتّع HDPE بعدد من الخواص الجيّدة المطلوبة في القوارير النهائيّة، مثل القدرة على الملء الساخن، والمقاومة الكيميائيّة، والأثر على حاجز الماء H_2O. المساوئ الأساسيّة في قوارير HDPE تكمن في سوء حاجز الغاز، والنفاذية العالية للأشعة فوق البنفسجيّة، وفقدان الشفافيّة البصريّة.

وبالمقابل، فإنّ PEN يُحقّق جميع المتطلّبات ولكن نحتاج في حالته إلى تقنيات تصنيع أكثر تعقيداً. إذ لا يمكن إنتاج قوارير PEN بقولبة النفخ بالبثق ذات الخطوة الوحيدة، بل هو يتطلّب استعمال سيرورة قولبة بالحقن ثُمّ النفخ والشدّ ذات الخطوتين والأكثر تعقيداً. في هذه السيرورة يجري أولاً قولبة بالحقن لشكل أوليّ يتبعها قولبة بالنفخ والشدّ للحصول على القارورة النهائيّة. هذه هي السيرورة نفسها التي تُستعمل لإنتاج قوارير من بوليستر PET.

وكما ذُكِر سابقاً، يُعتبر تصنيع قوارير متعدّدة الطبقات تقنيّة مُناسبة. إلا أن إنتاج مثل هذه القوارير المتعدّدة الجدران يتطلّب استعمال تقنيّة القولبة بالنفخ والبثق المشترك

الأكثر تعقيداً، والأغلى ثمناً. إنّ استعمال مزائج من PEN وHDPE يمكن أن يُحسّن الخواص المُستهدفة في قوارير HDPE، باستعمال قولبة النفخ بالبثق التي تجري في خطوة واحدة.

إنّ عدم توافق HDPE وPEN يمثّل مشكلة مهمّة. يمكن تجاوز هذه العقبة باستعمال بوليمير مشترك من الإيثيلين\ ميثيل أكريلات بصفته عامل توافق [48]. المزيج مفيد في قولبة النفخ بالبثق لصنع سلع مثل القوارير.

4.3.2.11. المزائج من پولي(ترِفتالات ثلاثي ميثيلين) وPEN

تقبل المزائج من پولي (ترِفتالات ثلاثي ميثيلين) (PTT) وPEN الامتزاج في الحالة اللامتبلّرة في مجال واسع من التركيبات [49]. ما يُثبتُ ذلك هو امتلاك المزيج لدرجة حرارة انتقال زجاجي واحدة (T_g)، تتعلّق بالتركيبة. يمكن التنبؤ بتغيّر T_g تبعاً للتركيبة باستعمال معادلة غوردون-تايلور (Gordon-Taylor) [50]، مع مُعامل مُلاءمة قدره 0.57 .

$$T_g = \frac{w_1 T_{g,1} + k w_2 T_{g,2}}{w_1 + k w_2} \qquad (7\text{-}11)$$

w_1 النسبة الوزنيّة للمُركّب 1

w_2 النسبة الوزنيّة للمُركّب 2

$T_{g,1}$ درجة حرارة الانتقال الزجاجي للمُركّب 1

$T_{g,2}$ درجة حرارة الانتقال الزجاجي للمُركّب 2

وهناك معادلة أخرى واسعة الاستعمال تعود إلى فوكس (Fox) [51]. هي

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \qquad (8\text{-}11)$$

تنخفض درجة حرارة ذروة التبلّر البارد خطياً مع ازدياد المحتوى من PTT بدءاً من 180^oC في حالة PEN النقي إلى 65^oC في حالة PTT النقي.

5.3.2.11. المزائج من بولي (ستيرين) وPEN

إن بولي (ستيرين) (PS) ليس متوافقاً مع PEN. تتفاعل البوليميرات المشتركة من ستيرين/غليسيديل ميتاكريلات (SG) مع الزمر النهائيّة من PEN أثناء مزج الصهارة. يؤدي هذا إلى تكوّن بوليميرات مشتركة من SG-g-PEN في المزيج. تسعى هذه البوليميرات المشتركة إلى الإقامة على السطح البيني مع PS، وتؤدي وظيفة عامل توافق في مزائج PS وPEN [52].

تُبدي المزائج الموافَقَةُ لزوجةً أعلى، ومنطقة طور أكثر دقّة، وخواص ميكانيكيّة مُحسّنة. وفي المزائج الموافَقَةِ باستعمال البوليمر المشترك SG، وذات المحتوى العالي من الغليسيديل ميتاكريلات، تنتج بوليميرات مشتركة عالية التطعيم. أمّا طول مقاطع الستيرين في هذه البوليميرات المشتركة المُطعّمة فهو قصير جداً ما يحول دون دخولها عميقاً في طور البولي (ستيرين) وتكوين ارتباطات فعليّة. وهذا يؤدي إلى خفض فعاليّة التوافقية لمزائج PS وPEN.

6.3.2.11. المزائج من بولي (كربونات) وPEN

يمكن الحصول على مزائج بيسفينول A بولي (كربونات) (PC) وPEN بدون إضافة مُحفّز في خلّاط عجن عند $290^{o}C$. تُبدي جميع المزائج المحضّرة عند تركيبات مختلفة طورين، وتمتلك خواص ميكانيكيّة جيّدة.

يفترض أنّ تكوّن بوليمير مشترك في الطور الوسطي يقف فعلياً وراء تحقيق توافقيّة المنظومة. يُعتبر تكوّن البوليمير المشترك التعاقبي نتيجة من تفاعلات الأسترة التبادليّة بين PEN وPC. ولقد جرى التحقّق من ذلك بتجارب استخلاص وتحليل للجزأين القابل للانحلال وغير القابل للانحلال [53].

7.3.2.11. البوليميرات المشتركة

بهدف تحسين المقاومة الحراريّة وخواص حاجز الغاز لراتنجات بوليستر PET، اقتُرِحَ استعمال مزائج من PET مع PEN. تولّد مزائج PET وPEN خلات الألدهيد عند

عجن صهارتها في درجات حرارة عالية بهدف تحسين توافقها. يؤدّي هذا إلى مشاكل، مثل تغيّر طعم المحتويات التي يجري ملء الحاويات بها، ويخفض درجة شفافيّتها.

لذلك جرى اقتراح استعمال تركيبات بوليستريّة من الإيثيلين غليكول ومزيج من TPA، بصفته مقداراً أساسيّاً، و 2,6-NDA. تعاني هذه التركيبات خواص حاجز غاز غير كافية وتولّد خلاّت الألدهيد.

تتكوّن تركيبة بوليستريّة ذات خواص حاجز غاز أفضل، وأقل إنتاجاً لخلاّت الألدهيد، من مزيج من ما قبل بوليميرات PET وPEN، أو من بوليمير مشترك. ثّم يخضع المزيج إلى إجرائيّة بلمرة في الحالة الصلبة [54].

يُحضّر بوليمير PEN المشترك من 2،6-ثنائي ميثيل نفتالات وثنائي ميثيل إيزوفتالات والإيثيلين غليكول و پولي (رباعي ميثيلين غليكول)، مع وسطي وزن جزيئي قدره 1000 دالتون.

بعد ذلك يجري عجن صهارة مزيج جاف مكوّن بنسبة 90 في المئة من ما قبل بوليمير PET، وبنسبة 10 في المئة من ما قبل بوليمير PEN، وذلك عند درجة حرارة قولبة قدرها $295^{o}C$، وباستعمل باثق وحيد اللولب وزمن إقامة قدره 120 ثانية. يُقطّع الخيط الذي قطره 2.5mm إلى رقائق اسطوانيّة. يُبدي المزيج ما قبل البوليميري تبلّراً عند درجة حرارة قدرها $150^{o}C$.

تُسخّن الرقائق حتّى $170^{o}C$ مدّة ساعتين بوجود الآزوت حتّى تتبلّر. ثُمّ تُسخّن حتّى $210^{o}C$ مدّة ست عشرة ساعة لإجراء بلمرة في الحالة الصلبة. يبيّن الجدول (5-11) خواص الغشاء الموجّه المُنتج من تركيبة البوليستر هذه.

الجدول (5-11): خواص تركيبة البوليستر المشترك

الخاصّة	القيمة	
اللزوجة الجوهريّة	0.835	$dl\,g^{-1}$
المحتوى من خلاّت الألدهيد	11	ppm
نفاذيّة (CO_2)	9.1	$cm^3\,m^{-2}\,d^{-1}$
عدد هيز (Haze)	9.8	%
الأسترة التبادليّة	9.2	mol-%

4.2.11. بولي (1،3-بروبيلين 2،6-نفتالات)

1.4.2.11. التكاثف

يجري اصطناع بولي (1،3-بروبيلين 2،6-نفتالات) (3GN) من ثنائي ميثيل -2،6-نفتالين ثنائي كربونات و1،3-بروبان ديول[55]. تجري مُفاعلة المكوّنات تحت ضغط جوّي من النيتروجين بوجود Tyzor™ وهو مُحفِّز من رباعي إيزوبروبوكسيد التيتانيوم. سُخّن الوعاء حتّى $240^{o}C$ على مدى 330 دقيقة تقريباً. عند $188^{o}C$ بدأ الميثانول بالتطوّر.

في المرحلة النهائيّة، جرى خفض الضغط في وعاء التفاعل، ورفع درجة الحرارة إلى حوالى $280^{o}C$ مدّة 90 دقيقة، وتُركت عمليّة البلمرة تستمر مدّة 30 دقيقة إضافيّة.

يمتلك البوليمير الناتج لوناً أبيض شافّاً ونقطة انصهار عند $201-203^{o}C$، ودرجة حرارة تبلّر قدرها $166^{o}C$، ودرجة حرارة انتقال زجاجي قدرها $79^{o}C$. وكانت اللزوجة الجوهريّة لهذا البوليمير $0.56\,dl\,g^{-1}$، مع متوسط عددي للوزن الجزيئي M_n قدره 22000 دالتون، ومتوسط وزني للوزن الجزيئي M_w قدره 36000 دالتون. ولقد جرى وصف المزائج الفيزيائيّة من تركيبات بوليمير 3GN مع بوليميرات أخرى[55].

2.4.2.11. الشدّ

ينفرد 3GN بمجموعة من الخواص التي تُعطيه عدداً من الميزّات على PEN عند استعماله في طبقات متعدّدة مع PET[56]. يمتلك 3GN نقطة انصهار تتراوح بين $181-213^{o}C$ وهي أخفض من تلك التي توافق PEN $(264-267^{o}C)$ وPET $(250-256^{o}C)$، إلاّ أنّ درجة انتقاله الزجاجي وهي $79^{o}C$ للأغشية غير المشدودة، و$94^{o}C$ في الأغشية التامّة التوجيه، فهي إذن قريبة لتلك التي توافق PET $(70^{o}C)$ للأغشية غير المشدودة، وحوالى $80^{o}C$ للأغشية التامّة التوجيه).

درجة حرارة التوجيه المفضّلة لبوليمير 3GN وللبوليميرات المشتركة والمزائج الغنيّة به هي $90-135^{o}C$. أمّا حرارة التوجيه المفضّلة لبوليمير PET فهي $90-115^{o}C$، وهذا ما يتيح توجيه 3GN توجيهاً اثناني المحور تحت شروط الشدّ الحراريّة الأمثليّة لبوليمير PET.

ومن ناحية أخرى يمتلك PEN درجة حرارة انتقال زجاجي أعلى بقدر ملموس حوالى $113-125^{o}C$ للأغشية غير المشدودة، و$140^{o}C$ في الأغشية التامّة التوجيه، وهو من ثَمّ يتطلّب درجات حرارة توجيه أعلى حوالى $120-150^{o}C$.

في حالة شرائح PET\PEN المتعدّدة الطبقات، تؤدّي هذه الخاصّة إلى سماكات غير متساوية، وعدم تجانس في الشفافيّة، ومقاومة ضعيفة لطبقة PET الموجّهة، وذلك بسبب تقسية الإجهاد أثناء شدّ PET عند درجات حرارة أعلى.

إضافة إلى ميّزة امتلاكه درجة حرارة انتقال زجاجي T_g أخفض، يمتلك 3GN معدّل تبلّر منخفض هو أبطأ من معدّل تبلّر PEN. يؤدّي ذلك إلى كون طبقة 3GN أقلّ تبلّراً، ويُترجم هذا في تحسّن شفافيّة طبقة 3GN في السلع المصنّعة بقولبة النفخ أو البثق، ويمكن أيضاً أن يُرجَع إليه الالتصاق المُحسّن مع PET، وذلك مقارنة بالبنى المتعدّدة الطبقات من PET وPEN. علاوة على ما سبق يمتلك 3GN خواص حجز ممتازة، وهو من ثَمّ مفيدٌ بصفته طبقة حاجزة في أغشية PET وفي الحاويات.

الأغشية غير الموجّهة. يمكن الحصول على أغشية متعدّدة الطبقات غير موجّهة بالبثق المشترك لطبقات من 3GN وPET. وبطريقة بديلة، يمكن تشكيل أغشية متعدّدة الطبقات بسيرورة تطبيق صفائح مستمرّة باستعمال الحرارة، أو بالاستعمال الاختياري لطبقات لاصقة لربط الطبقات المنفصلة. يمكن أيضاً استعمال طريقة تطبيق الصفائح بالضغط لتكوين أغشية متعدّدة الطبقات، عن طريق ضغط طبقات الأغشية عند درجات حرارة وضغط مرتفعة. قبل تكوين الأغشية يجري عموماً تجفيف البوليميرات بالتسخين إلى درجة حرارة أخفض بخمس درجات مئوية من درجة التبلّر، وذلك تحت الخلاء، أو بوجود جو من غاز خامل. ثُمّ تُبرّد الأغشية بسرعة بعد إخراجها لتثبيط تبلّرها [56].

تفيد الأغشية غير الموجّهة في العديد من الاستعمالات، بما في ذلك سيرورات التشكيل الحراري، وتشكيل السلع ذات الأشكال، مثل القوارير، كما يمكن شدّها لتكوين أغشية موجّهة مستوية. فعلى سبيل المثال، فمثلاً غشاءٌ سماكته 10 mil[*] مناسبٌ لتشكيل أكواب سماكة جدرانها حوالى 1mil تشكيلاً حرارياً. ويمكن الحصول على أطباق سماكتها 10 mil من أغشية سماكتها 100 mil.

---

[*] 1 mil هو جزء بالألف من الإنش ويساوي 0.0254 ميليمتراً (المترجم).

الأغشية الموجّهة. يمكن تحضير أغشية متعدّدة الطبقات موجّهة بشدّ أغشية غير موجّهة مسخّنة[56]. يمكن شدّ الغشاء إمّا باتجاه يتفق مع جهة الآلة أو باتجاه عمودي على جهة الآلة، وذلك للحصول على غشاء موجّه وفق محور واحد. يجري شدّ الأغشية الموجّهة توجيهاً اثناني المحور وفق جهة الآلة وباتجاه عموديّ على جهة الآلة.

يمكن إجراء الشدّ وفق محورين تسلسلياً، بالشدّ أولاً باتجاه الآلة، يلي ذلك شدّ بالاتجاه العمودي على السابق. وبالمقابل يمكن أيضاً إجراء الشدّ بالاتجاهين معاً في آن واحد. قبل الشدّ يجري تسخين الأغشية إلى حرارة الشدّ وهي حوالى $90-115^{o}C$. ويفضّل شدّ الأغشية في محورين حوالى مرتّين إلى أربع مرّات طول الغشاء قبل الشدّ، وفي كلّ اتجاه، وذلك للحصول على أغشية موجّهة ذات خواص حجز وخواص فيزيائيّة جيّدة.

في سيرورة الأغشية الأنبوبيّة، يجري بثق المادّة المبثوقة بثقاً مشتركاً والمكوّنة من 3GN وPET عبر فتحة ضيّقة لتكوّن أنبوباً. يجري نفخ هواء مضغوط وبدرجة حرارة مُتحكَّم بها عبر الأنبوب الذي يتمدّد بعد ذلك مكوّناً حُبابة ذات قطر أكبر[57]. يجري إدخال التوجيه الاثناني المحور في الغشاء أثناء شدّه، وذلك في اتجاه الآلة، وفي الاتجاه العمودي عليه. وبدلاً من ذلك، يُسخّن الغشاء المتعدّد الطبقات، أثناء سيرورة إطار التخييم (Tenting frame process)، إلى درجة توجيه أمثليّة، ثُمّ يُشدُّ في إطار التخييم. أثناء الشدّ، يحدث إجهاد توجيه وتبلّر، مما يؤدّي إلى تحسين الخواص الفيزيائيّة.

تصلّد الأغشيّة المشدودة بالحرارة عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة تبلّر البوليمير. أثناء التصليد الحراري يُسخّن الغشاء الموجّه ويُعالج حرارياً مع بقاء الغشاء مقيّد الأبعاد. يؤدي ذلك إلى استقرار بنية البوليميرات في الغشاء المتعدّد الطبقات عن طريق زيادة تبلّره، مما يُقلّل انكماشه. درجات حرارة التصليد الحراري تقع في المجال $167-180^{o}C$ ويستمر 2-5 دقائق. تمتلك الأغشيّة المصلّدة بالحرارة وضوحاً ممتازاً، ونفاذية ضوئية 80 في المئة.

تُبدي الأغشية الموجّهة التصاقاً ممتازاً بين طبقات 3GN وPET، مما يلغي الحاجة إلى طبقة لاصقة. الأغشية الموجّهة مفيدة في الاستعمالات التي تتطلّب مقاومة حاجز أوكسجين جيّدة، مثل تطبيقات تغليف الأطعمة.

3.4.2.11. **بولي (1،3-بروبيلين ترفتالات \ 2،6-نفتالات)**

تُصطنع البوليميرات المشتركة بولي (1،3-بروبيلين ترفتالات \ 2،6-نفتالات) من بوليمير بولي (بروبيلين 2،6-نفتالات) وبوليمير بولي (1،3-بروبيلين ترفتالات) بالأسترة التبادليّة عند $260^{o}C$ في جوّ من غاز خامل مع 50 ppm من $Ti(OBu)_4$.

تُظهر جميع البوليميرات استقراراً حرارياً جيّداً. الأثر الأساسي لعمليّة البلمرة المشتركة هو درجة أخفض من التبلّر، وانخفاض في نقطة الانصهار T_m وذلك مقارنةً بالبوليميرات المتجانسة[58] . كما إن معادلة فوكس، المعادلة (11-8)، تصف معطيات درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g بدلالة التركيبة وصفاً جيّداً.

3.11. **الخواص**

1.3.11. **الخواص الميكانيكيّة**

بوجه عام يتفوّق PEN على PET. درجة حرارة الخدمة الدائمة لبوليمير PEN هي $160^{o}C$، وهي بالمقابل $105^{o}C$ في حالة PET [59] . ونجد في الجدول (11-6) مُقارنة بين الخواص الميكانيكيّة لأغشية PEN وPET.

الجدول (11-6): الخواص الميكانيكيّة لأغشية PEN وPET
مشدودة شدّاً اثناني المحور (Boaxoal) [59]

أغشية سماكتها 50 ميكروناً	PEN [a]	PET [a]	PEN [b]	PET [b]
معامل يونغ، MPa	5000	3500	5350	4200
مقاومة الشد، MPa	265	190	150	110
الإجهاد عند استطالة 5 في المئة، MPa	80	140	70	100
الاستطالة عند الكسر، في المئة	80	140	70	100
التقلّص الحراري عند $150^{o}C$، في المئة	0.6	1.3	0.4	1.3

[a] شدٌّ باتجاه الآلة.

[b] شدٌّ عمودي على اتجاه الآلة.

2.3.11. الخواص الحراريّة

درجة حرارة الانتقال الزجاجي لبوليمير PEN هي $122^{o}C$، وهي أعلى بحوالى $40^{o}C$ من تلك التي توافق PET. درجة حرارة انصهار PEN هي $267^{o}C$، في حين أنها تساوي $254^{o}C$ في حالة PET [29].

3.3.11. الخواص الكهربائيّة

لقد جرى تحرّي الخواص الكهربائيّة لبوليمير PEN. يُظهر PEN تألّقاً كهربائياً [60]. ويحدث تدهور أثناء مرور التيار الكهربائي. أظهرت تجارب التقادم باستعمال تفريغ كورونا الكهربائي تأثُّر الموصليّة الكهربائيّة بشدّة.

4.3.11. الخواص البصريّة

يشتمل التدهور الضوئي لبوليمير PEN على تكوّن أوليغوميرات. الأكسدة الضوئيّة مسؤولة عن تكوّن زمر نهائيّة حمضيّة، بصفتها نواتج غالبة [61]. ولقد جرى اقتراح آليّة لتفسير الاصفرار في حالة PBN [62]، الآليّة مبيّنة في الشكل (2-11).

الشكل (2-11): آليّة الاصفرار

فلقد لوحظ اصفرار ضوئي شديد ناتج من تحوّل وحدات النفتالات إلى بنى مترافقة أكثر، وتلازم ذلك مع تكوّن هُلام. تبقى هذه التفاعلات الكيميائيّة الضوئيّة محصورة على سطح البوليمير ضمن طبقة سماكتها حوالى $10 \mu m$.

5.3.11. النفاذيّة الغازيّة

تتمتّع البوليميرات العضويّة بنفاذيّة غازيّة مرتفعة نسبيّاً. نجد في الجدول (11-7) مقارنة بين نفاذيّة بعض البوليميرات. تتعلّق خواص نقل الغاز في بوليميرات PEN بدرجة تبلّره[63]. يُلاحظ انخفاض في النفاذيّة في العيّنات المتبلّرة حراريّاً.

الجدول (11-7): نفاذيّة الأوكسجين في بعض البوليميرات[65]

البوليمير	P[a]
بولي (إيثيلين)، منخفض الكثافة	2500
بولي (إيثيلين)، عالي الكثافة	500
بولي (ستيرين)	2000
بولي (كلوريد الفينيل)	5.9
بولي (أكريلونتريل)	5
بوليميرات بلوريّة سائلة متحوّلة حرارياً	0.4
بولي (ترفتالات الإيثيلين) + SiO_x 12 nm	0.15

P[a] : النفاذيّة \ $[10^6 \text{ Std cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}]$

لم يلاحظ أي تغيّر في خواص الامتصاص في الطور اللامتبلّر عند المعالجة الحراريّة. النفاذيّة الغازية المنخفضة في حالة الأغشية المشدودة شدّاً اثناني المحور التي جرى قياسها تتعلّق بتغيّر توزيع قياسات الحجم الحرّ، وبمفعول تعرّجي. تحافظ الأغشية المشدودة شدّاً اثناني المحور على خواص الحجز حتّى بعد معالجتها حراريّاً عند $250^\circ C$.

لقد جرى في سلسلة من التجارب تعديل TPA في PET بواسطة أحماض عطريّة ثنائيّة الكربوكسيليك، مثل IPA، حمض o-فتاليك، وبعض إيزوميرات حمض النفتالين ثنائي الكربوكسيليك، أي 2,6-NDA و 1,5-NDA و 1,8-NDA [64]. يبيّن الجدول (11-8) نفاذيّة الأكسجين وغير ذلك من خواص البوليميرات المشتركة اللامتبلّرة من PET المعدّل بمقدار 10 في المئة من وحدات حمض كربوكسيليك آخر.

يُظهر تفحّص الجدول (8-11) أنّه من بين إيزوميرات حمض النفتالين ثنائي الكربوكسيليك، فقط 2,6-NDA فعّال حقيقة في خفض النفاذيّة. الأكثّر فعالية هو حمض o-فتاليك، إلاّ أنّ هناك انخفاضاً في درجة حرارة الانتقال الزجاجي. بالمعالجة الحراريّة، تزداد نسبة التبلّر بحوالى 30 في المئة وتزداد خواص الحجز ازدياداً ملحوظاً.

يمكن إنقاص النفاذيّة بسيرورة توضيع فيزيائي للأبخرة (PVD)، وتوضيع كيميائي للأبخرة (CVD). تجري سيرورة التوضيع الفيزيائي للأبخرة تحت ضغط منخفض وتشتمل على تبخير وترذيذ، بغياب تفاعلات كيميائيّة في الطور الغازي عند سطح الركيزة. تُظهر نظرة عامّة على سيرورات التوضيع الكيميائي للأبخرة أنها تستعمل مركّبات طليعيّة طيّارة تتحلّل بواسطة الحرارة أو الفوتونات أو البلازما. يطبّق التوضيع الكيميائي للأبخرة المحسّن بالبلازما (PECVD)، في حالة الركائز الحساسة حراريّاً مثل البوليميرات. ولقد أصبحت هذه السيرورةُ السيرورةَ الأوسع استعمالاً لتوضيع طلاءات السيليكون.

الجدول (8-11): نفاذيّة الأوكسجين في بوليمير PET المعدّل [66,64]

	%	$\rho\backslash[gcm^{-3}]$	P [a]	D [b]	S [c]	$T_g\backslash{}^oC$
مُعدّل بوليميرات لامتبلّرة [64]						
PET	10.0	1.3350	0.469	5.6	0.098	81
حمض إيزوفتاليك	10.0	1.3369	0.398	4.7	0.098	80
حمض o-فتاليك	10.0	1.3381	0.364	4.7	0.089	74
2,6-NDA	10.0	1.3345	0.390	4.3	0.105	89
1,5-NDA	10.0	1.3339	0.464	4.9	0.108	91
1,8-NDA	10.0	1.3344	0.470	5.2	0.104	89
مُعدّل بوليميرات متبلّرة [66]						
	%	$\rho\backslash[gcm^{-3}]$	P [a]	D [b]	S [c]	$T_g\backslash{}^oC$ [d]
حمض o-فتاليك	10.0	1.3381	0.141	2.3	0.068	117
حمض إيزوفتاليك	10.0	1.3792	0.154	2.5	0.072	122
2,6-NDA	10.0	1.3754	0.228	2.9	0.091	129

[a] P: النفاذيّة $\backslash[\mathrm{Std\,cm^3\,cm\,cm^{-2}\,s^{-1}\,atm^{-1}}]$

[b] D: الانتشاريّة $\backslash 10^{12}[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$

[c] S: الانحلاليّة $\backslash[\mathrm{Std\,cm^3\,cm^{-3}\,atm^{-1}}]$

[d] معالجة حراريّة لمدّة 360 دقيقة عند T_a

تُستعمل أغشية رقيقة من الأكاسيد موضّعة على ركائز بوليميريّة بتقنيّات توضيع الأبخرة في تطبيقات متنوّعة. يؤدّي الجمع بين المواد البوليميريّة والطلاءات الوظيفيّة الواقية إلى العديد من المميّزات المفتاحيّة على المواد المُجملة البديلة، مثل خفّة الوزن، والشكل المعقّد، وحريّة التصميم، والشفافيّة، أو حتّى المميّزات البصريّة المفصّلة وفق الرغبة[65].

تُستعمل طبقات أوكسيد الألمنيوم استعمالاً واسعاً بصفتها طلاءات حاجزة للغاز على مواد بوليميريّة. ولقد وُجدَ أن طبقة واحدة من $Al_x O_y$ تُحسّن حاجز الرطوبة بمقدار مرتبة واحدة في حالة PET، ومرتبتين اثنتين في حال PC، في حين لم يُلاحظ أي تحسّن في حالة PEN[67].

تُبدي بوليميرات PET وPEN وPC خشونة سطح، وطاقة سطح مختلفة. تُعتبر هذه الموسطات عوامل مهمّة تؤثر في نمو $Al_x O_y$. لقد وُجد أنّ نعومة سطح الركيزة هو شرط لازم للحصول على حاجز رطوبة جيّد، وبشكل مستقلّ عن خاصّة الحجز للركيزة البوليميريّة. تنخفض خشونة السطح من PEN إلى PC مروراً بـــPET. لهذا السبب، نجد أنّ المعالجة بأوكسيد الألمنيوم غير فعّالة في حالة PEN.

6.3.11. المقاومة الكيميائيّة

في حالة البوليسترات على أساس 2,6-NDA جرى تغيير المركّبة الكحوليّة. إذ جرت الاستعاضة عن الإيثيلين غليكول جزئيّاً بكحولات ذات سلاسل جانبيّة أليفاتيّة، على أساس 1،3-بروبان ديول (HH) مثل 2،2-ثنائي ميثيل-1،3-بروبان ديول (CC) أو 2،2-ثنائي إيثيل-1،3-بروبان ديول (C2C2) أو 2-بوتيل-2-إيثيل-1،3-بروبان ديول (C2C4)[68].

جرى تحضير بوليميرات مشتركة بطريقة تكاثف الصهارة باستعمال ثنائي ميثيل 2،6-نفتالات. تنخفض درجة تبلّر الأغشية المعالجة حرارياً وكثافتها مع ازدياد المحتوى من المونوميرات المشتركة، وطول سلسلة الألكيل الجانبيّة فيها. تزداد المقاومة القلوية بشكل ملحوظ بعد دمج مونوميرات مشتركة تمتلك سلسلة ألكيل جانبيّة.

تمتلك جميع البوليميرات المشتركة انحلاليّة أعلى، ودرجة حرارة انتقال زجاجي أعلى، واستقراريّة حراريّة أفضل من PET. تُقارن الخواص الحراريّة بتلك التي يتمتّع بها PEN، بل هي أفضل من PEN في حالة العيّنات المعدّلة بـــ 1،3-بروبان ديول. تؤدي

سلاسل ألكيل جانبيّة أطول إلى خفض الخواص الحراريّة. لقد جُمعت المعطيات عن المقاومة الكيميائيّة في الجدول (11-9)، حيث جرى التعبير عن المقاومة الكيميائيّة بالمحافظة على مقدار الاستطالة عند الكسر بعد المعالجة الكيميائيّة.

الجدول (11-9): المقاومة الكيميائيّة لبوليميري PET وPEN [59]

العامل الكيميائي	الأسابيع	PET [a]	PEN [a]
حمض كلور الماء 1%	2	72	85
حمض كلور الماء 1%	5	74	106
حمض كلور الماء 10%	2	4	69
حمض كلور الماء 10%	5	0	60
هيدروكسيد الصوديوم 1%	2	76	97
هيدروكسيد الصوديوم 1%	20	60	126
هيدروكسيد الصوديوم 10%	1	0	70
هيدروكسيد الصوديوم 10%	2	0	50
غاز الأمونيا	2	15	93
غاز الأمونيا	10	0	96
التقادم الحراري [b]	2	0	80
التقادم الحراري [c]	2	20	50

[a] النسبة المئويّة للمحافظة على الاستطالة عند الكسر

[b] أسبوعان عند درجة حرارة $180^{o}C$ و RH 0%

[c] أسبوعان عند درجة حرارة $130^{o}C$ و RH 100%

4.11. الإضافات الخاصّة

1.4.11. مُبطّئات اللهب

يمكن جعل البولي أميدات، مثل PA 6 أو PA 12 أو PA 6.6 أو PET أو PEN، مبطِّئات لهب بإضافة مزيج من سيانورات الميلامين ومركّب بولي(فوسفونات) عضوي[69]. يؤدي البولي(فوسفونات) أيضاً دور مُلدّن، مُحسّناً الخواص الميكانيكيّة للبوليمير، ومساعداً في تشتُت سيانورات الميلامين.

2.4.11. الطلاءات الواقية

يمكن طلاء السلع المصنوعة من بوليستر النفتالات بواسطة تركيبات قابلة للبلمرة والتشبيك التصالبي. تُصنع التركيبة من الحاضنة ومن كميّة كبيرة من مشتقات البنزوتريازول. يمتص هذا الصف من المركّبات الضوء فوق البنفسجي. تُساعد التركيبات المنضّجة في حماية بوليستر النفتالات من التعرّض للأشعّة فوق البنفسجيّة، وغيرها من العوامل الجويّة[70]. تتكوّن الحاضنة من راتنجات أكريلية وراتنجات ميتاكريلية. تقبل هذه التركيبات البلمرة الضوئيّة.

5.11. تطبيقات

1.5.11. بولي (نفتالات الإيثيلين)

لقد كان PET أول بوليستر عطري تجاري متلدّن حرارياً. ولكن جرى حديثاً تركيز الانتباه على PEN لأنّ الألياف والأغشية المصنوعة من PEN تمتلك مقاومة ميكانيكية وخواص حراريّة مُحسّنة، بالمقارنة مع المنتجات المصنوعة من PET[5].

لقد وجد PEN العديد من التطبيقات : فمقاومة الشدّ الأعلى واستقرار أبعاده يجعلان من أغشية PEN خياراً ممتازاً لتصنيع أشرطة التسجيل المغناطيسيّة والقطع الإلكترونيّة. إضافة إلى ذلك، فإنّ مقاومته الممتازة لتغلغل الغازات، وخصوصاً تغلغل غاز ثاني أوكسيد الكربون والأوكسجين وبخار الماء تجعل من أغشية PEN مفيدة لتصنيع حاويات الأغذية الساخنة. كما يمكن استعمال PEN لتحضير ألياف شديدة المقاومة صالحة لتصنيع حبال الإطارات[38].

ولقد وُجدَ أنّ البوليسترات المصنوعة من مزائج من TPA و 2,6-NDA أو NDC، تمتلك خواص فريدة ومرغوبة، مثل مقاومة تغلغل الغازات. تجعلها هذه الخاصّة مُناسبة لتصنيع حاويات الأغذية والمشروبات[5].

يُبدي PBN مُعدّل تبلّر سريع، ويصعب تحديد درجة حرارة انتقاله الزجاجي T_g ببساطة عن طريق تسخين العيّنة المسقيّة[71]. ولأن معدّل تبلّر PBN أسرع بكثير من معدّل تبلّر PBT، فمن الممكن تقصير زمن دورة معالجته. وبسبب سهولة التعامل معه، تمكن قولبة PBN إمّا بالحقن أو بالبثق لصنع قطع كهربائيّة أو إلكترونيّة أوميكانيكيّة. يُبدي PBN خواص مُقاومة ميكانيكية ومقاومة حراريّة واستقراراً بُعديّاً ومقاومة كيميائيّة

حمضيّة وقلوية ممتازة، إضافة إلى عدم نفاذيّة الغازولين والغازوهول. لذلك فهو مُناسب بشكل خاص لصنع قطع السيّارات التي تقع على تماس مع الوقود، والزيت، وغاز الاحتراق. إضافة إلى ذلك فقد جرت الإشارة إلى PBN مُقوّى بالألياف للاستعمال في شروط درجات الحرارة المرتفعة والرطوبة[38].

تقبل المزائج من PBN مع پولي (ڤينيل فينول) (PVPh) الامتزاج على كامل طيف التركيبات في الحالة اللامتبلّرة[72].

ولقد لوحظت في حالة مزائج PBN وپولي (إيثر إيميد) (PEI) درجة حرارة انتقال زجاجي T_g واحدة. تزداد درجة حرارة الانتقال الزجاجي باطّراد مع ازدياد المحتوى من PEI[73]. تُلائم درجات حرارة الانتقال الزجاجي للمزائج معادلة فوكس، ممّا يشير إلى امتزاج المكوّنات.

2.5.11. الأغشية

1.2.5.11. وسائط التسجيل المغناطيسي

تُستعمل الأغشية الموجّهة الاثنانيّة المحور من بوليسترات PET استعمالاً متكرّراً في حقل وسائط التسجيل المغناطيسي، مثل أشرطة التسجيل السمعي، أو أشرطة التسجيل البصري، أو الأشرطة الحاسوبيّة، أو الأقراص المرنة. ومع وجود اتجاه إلى تصغير حجم ووزن التجهيزات الكهربائيّة والإلكترونيّة بهدف تحسين أدائها، صارت الطلبات أكثر إلحاحاً.

فمثلاً في حقل وسائط التسجيل المغناطيسي يجب أن يكون الغشاء القاعدي من الرقّة بحيث يتيح زمن تسجيل طويل، مع خفض بالقياس والوزن. في حالة شريط تخزين مغناطيسي خطّي نموذجي، إذا كان عدم اتفاق على الخط قدره 10 في المئة مقبولاً، فإنّ تشوّهاً جانبيّاً أقلّ من 5 μm مرغوبٌ[74]. وفي الوقت نفسه، من المهمّ المحافظة على جساءة الغشاء عن طريق تحسين معامل مرونته. في بعض الحالات يكون الغشاء القاعدي الفائق الرقّة المصنوع من PET التقليدي غير مرض فيما يتعلّق بمعامل مرونته.

لقد جرى توصيف الخواص الميكانيكيّة والحراريّة لأغشية PET وPEN وPA على نطاق واسع[75-77]. يتفوّق PEN على PET بخواص المرونة، في حين نجده أسوأ من

PET فيما يتعلّق بخواص اللزوجة المرنة. ولقد وُجِدَ أنّ أغشية PEN تمتلك خواص تخميد أفضل من تلك التي تملكها أغشية PET. وهذا يقتضي أنّها تمتلك أداء أفضل عند التعامل معها أثناء تصنيع الأشرطة. إلاّ أنّ غشاء PEN يمتلك مُقاومة أخفض للتمزّق، ومن ثَمّ مقاومة أخفض إزاء النزع الصفيحي من غشاء PET عادي.

وخصوصاً عندما يجري شدّه كغشاء موجّه اثناني المحور، تكون مقاومة التمزّق، للمنتج المرحلي أو النهائي في عمليّة القولبة، منخفضة في العديد من الحالات. لذلك يُكسر الغشاء تكراراً مما يحول مثلاً دون الحصول على منتج من سيرورة إنتاج غشاء موجّه تسلسلياً اثناني المحور من PEN. وحتى لو جرى الحصول على مُنتج، فإنّه يجري الحصول على غشاء يسهل تمزيقه في اتجاه محدّد.

يفيد بوليمير مشترك من PEN محتوٍ على كميّات ضئيلة من مركِّبة IPA أو مركِّبة حمض ديكالين-2،6-ثنائي كربوكسيليك، في تحسين الخواص الميكانيكيّة[78]. تُستعمل المُركِّبات الحمضيّة تفضيلاً بصفتها إسترات ميثيل. وعلاوة على ذلك، يجب أن تكون كميّات كِسَر ثنائي إيثيلين غليكول المتكوّنة بالتفاعلات الجانبيّة أقلّ من 3 في المئة موليّاً. إذا تجاوزت كميّة مركِّبة ثنائي إيثيلين غليكول نسبة 3 في المئة موليّاً ازدادت المقاومة إزاء النزع الصفيحي للغشاء الناتج، ولكن يُفقَد التبلّر مما يُسبّب انخفاضاً كبيراً في المقاومة الميكانيكيّة. ومن المفيد، لإزالة الناتج الثانوي المتمثّل بثنائي الإيثيلين غليكول أثناء إنتاج PEN المُعدّل، جعلُ زمن الأسترة قصيراً قدر الإمكان.

يمكن انطلاقاً من البوليسترات المعدّلة إنتاج أغشية موجّهة اثنانيّة المحاور بالطرائق التقليديّة. يمكن الحصول على أغشية موجّهة اثنانيّة المحاور ذات معامل يونغ حوالى $500\,kg\,mm^{-2}$ أو أكثر من ذلك، في كِلا الاتجاهين الطولي أو العرضي. إلا أنه عندما يُصبح معامل يونغ مرتفعاً جدّاً تصبح المقاومة إزاء النزع الصفيحي غير كافية.

تُساوي الكتلة الحجميّة المرغوبة $1.350\,g\,cm^{-3}$ أو تزيد على ذلك. إذا كانت الكتلة الحجميّة أقل من ذلك يصبح تبلّر التوجيه غير كافٍ، وتُتلِف المقاومة الميكانيكيّة المادّة. وعلاوة على ذلك تُصبح المقاومة إزاء النزع الصفيحي غير كافية. ومن ناحية أخرى للمحافظة على سطح الغشاء مستوياً، يُفضّل أن تكون الكتلة الحجميّة $1.362\,g\,cm^{-3}$ أو أقــل.

تمتلك الأغشية الموجّهة الاثنانيّة المحاور خاصّة مقاومة تجعّد ممتازة. تعني خاصّة مقاومة التجعّد أنّ الغشاء لا يبقى متجعّداً بعد لفّه مرةً ثُمّ إعادة بسطه. ونادراً ما يلاحظ ابيضاضٌ عند ثنيةٍ حيث يجري ثني الغشاء. تُسمّى هذه الخاصّة المقاومة إزاء النزع الصفيحي، وهي مؤشّر مهمّ عند تقييم الغشاء القاعدي في حالة أوساط التسجيل المغناطيسي، وكذلك في حالة الأفلام الضوئيّة.

يُعبَّر عن المقاومة إزاء النزع الصفيحي اعتماداً على عرض الابيضاض عند خط ثني النزع الصفيحي، أو على نسبة الابيضاض عند خط ثني النزع الصفيحي. إنّ نسبة ابيضاض عند خط ثني النزع الصفيحي أقل من 10 في المئة هي النسبة المرغوبة.

يمكن أن تتراوح سماكة الغشاء من $0.5\ \mu m$ إلى $250\ \mu m$. وإحدى مواصفات الأغشية القاعديّة لوسائط التسجيل المغناطيسي هي أنّ خشونة سطح الغشاء يجب أن تساوي $2.0\,nm$ أو أقلّ من ذلك. لأنّه إذا جرى توضيع طبقة لاصقة، أو طبقة حاجزة، أو طبقة مغناطيسيّة على الغشاء القاعدي وكان خشونة سطحه أكثر من $2.0\,nm$ تشوّهَ انبساط الغشاء، ومن ثَمّ فَسدت خواص التحويل الكهرطيسي بشكل سيّئ جداً.

يُعاق التبلّر بالشكل المناسب بالبلمرة المشتركة مع مركِّبة IPA أو مركِّبة حمض ديكالين-2،6-ثنائي كربوكسيليك، لأنّ هذا يُخفّف خشونة السطح الناتجة عن نمو بلّورات دقيقة أثناء التصليد الحراري. ولجعل السطح أكثر استواءً، هناك طريقة يجري فيها خفض درجة حرارة التصليد الحراري لمنع التبلّر من تكوين بقع وطريقة يجري فيها تبلّر سطح الغشاء عندما يجري تبريد البوليمير المبثوق من فوهة البثق بواسطة أسطوانة صبّ. هذه الطرائق هي الأكثر فعاليّة.

في هذه الطرائق يُحافظ على درجة حرارة أسطوانة الصبّ حوالى $40^{o}C - 80$، ويُصب الماء البارد على الغشاء على أسطوانة الصب لتبريده.

2.2.5.11. الأغشية الفوتوغرافيّة

لقد جرى استعمال غشاء من ثلاثي خلات السيللوز بصفته غشاءً قاعدياً لغشاء فوتوغرافي. يطرح غشاء ثلاثي الخلاّت هذا مشاكل في الأمان والبيئة بسبب استعمال مذيب عضوي في سيرورة إنتاجه. وإضافة إلى ذلك، نجده محدوداً من جهة مقاومته

الميكانيكيّة، واستقراره البُعدي. لذلك تُستعمل أغشية PET جزيئياً كأغشية قاعديّة بديلة. إلاّ أنّه عند حفظ هذه الأغشية ملفوفة ثُمّ تُبسط، تبقى أغشية PET متجعّدة، وتصعب إزالة هذا التجعّد.

إنّ استعمال أغشية PEN أكثر إرضاءً وذلك فيما يتعلّق بالمقاومة الميكانيكيّة، والاستقرار البُعدي، وخاصّة مقاومة التجعد عند لفّه بأقطار صغيرة. إلاّ أنّ أغشية PEN تخضع للنزع الصفيحي، وبخاصّة عند لفّ الغشاء وتثقيبه. إنّ ظهور النزع الصفيحي يجعل من الصعب استعمال الغشاء غشاءً قاعدياً لغشاء فوتوغرافي، بسبب ابيضاض الجزء الخاضع للنزع الصفيحي.

يفيد بوليمير مشترك من PEN محتوٍ على كميّات ضئيلة من مركّبة IPA أو مركّبة حمض ديكالين-2،6-ثنائي كربوكسيليك، في تحسين الخواص الميكانيكيّة[78]. إنه يعمل بالطريقة نفسها كما في حالة وسائط التسجيل المغناطيسي التي وصفناها في1.2.5.11.

3.2.5.11. تغليف الخلايا الشمسيّة العضويّة المرنة

إنّ البوليميرات المترافقة مثل بولي(p-فينيلين ڤينيلين) (PPV) المستعملة في الخلايا الشمسية العضويّة معروفة بكونها غير مستقرّة في الهواء. إذ تعمل الخلايا الشمسيّة المصنوعة على أساس PPV فقط عدّة ساعات في الهواء. لذلك يُعدُّ التغليف المناسب لهذه التجهيزات أمراً إلزامياً.

لا يمكن للبوليميرات العضويّة كما هي أن تُحقّق معدلات منخفضة لنفاذ الأوكسجين والضروريّة للحصول على عمر مقبول لهذه التجهيزات. إلا أنه يمكن لتقانات توضيع خاصّة أن تخفض معدّلات نفاذ الغازات.

لقد جرى إدخال مادّة على أساس PEN ذات حاجزٍ غازٍ فائق العلو، مصنوعة كاملة بطريقة توضيع الأبخرة كيميائياً المُحسّن بالبلازما PECVD، بشكل مادة طلاء للخلايا الشمسيّة العضويّة المرنة[79]. لقد كانت أغشية PEN للتغليف مُفضّلة على أغشية PET بسبب كون درجة حرارة انتقالها الزجاجي أعلى.

4.2.5.11. ركائز للتجهيزات الإلكترونيّة

يستند التطوّر في حقل الإلكترونيّات اللدائنية على التطور في المواد وفي تقانة التصنيع. لقد جرى عرض ترانزستور مصنوع حصرياً من البوليميرات، جرى فيه طباعة مساري المنبع والمصبّ باستعمال الطباعة الفلكسوغرافيّة(*). في تجهيزة الترانزستور البوليميري جرى استعمال كلٍّ من البولي (أنيلين) والبوليمير المنتظم مناطقياً بولي (3-هكسيل ثيوفين) وPVPh والبوليمير المشترك بولي (3،4-إيثيلين ثنائي أوكسي ثيوفين)\بولي (ستيرين سلفونات) بالترتيب بصفتها مساري المنبع والمصبّ ومادّة نصف ناقلة نشطة القناة وعازل ومسرى بوابة. ولقد جرى استعمال صفائح مرنة من PET وPEN كركائز [80].

3.5.11. الألياف

إنّ البوليسترات مثل PET واسعة الاستعمال في تصنيع الألياف للصناعات النسيجيّة وغيرها من التطبيقات. ومع أنّ PET يتمتّع بالعديد من الخواص المرغوبة التي تجعل منه مُناسباً لتصنيع الألياف، إلاّ أنّ الحاجة مستمرّة لألياف بوليستريّة ذات خواص محسّنة، أو خواصّ مختلفة عن تلك التي يملكها PET، فاتحة بذلك الطريق لاستعمالات جديدة للألياف البوليستريّة. فمثلاً، وجد PEN تطبيقات في أقمشة الأشرعة العالية الأداء، أو في تطبيقات الترشيح الصناعيّة. يمكن الحصول على ألياف مكرويّة من الألياف باستعمال طريقة ترفيع أو ترقيق بالليزر [81].

تُحضّر ألياف البوليستر ذات الخواص المُحسّنة من مزائج PET مع PEN، أو مزيج PET مع بوليمير مشترك يحتوي على وحدات ترفتالات ونفتالات [82]. إضافة إلى ذلك، يمكن استعمال بوليمير PET المُعاد تدويره، فنحصل بذلك على استعمال قيّم للمواد البوليستريّة المعاد تدويرها.

تمتلك الألياف البوليستريّة خواص انكماش مرتفعة، وهذا ما يجعلها مفيدة في تطبيقات الألياف حيث يكون استبقاء التموج أو الحجوم الكبيرة مطلوبين. تتمثّل التطبيقات

(*) الطباعة الفلكسوغرافيّة هي تقنيّة طباعة مرنة تتيح الطباعة على جميع أنواع السطوح (المترجم).

النموذجيّة في خيوط السجّاد، والمواد القماشيّة غير المنسوجة، المستعملة في البطانات أو لملء الوسادات أو في الترشيح، وكذلك كخيوط متخصّصة للنسج أو الحياكة. تمتلك الألياف درجة حرارة انصهار منخفضة مقارنة ببوليمير PET ، وهذا ما يجعلها مفيدة كأليافٍ رابطة في الأقمشة غير المنسوجة، وخصوصاً مجتمعة مع ألياف بوليمير PET المتجانس.

تشير قياسات DSC وقياسات انتثار الأشعّة السينيّة الواسعة الزاوية على بوليمير PEN المسحوب بارداً والمشدود من ألياف غير متبلّرة والمغزول بسرعات بطيئة، أنّه يمكن لتبلّر محرّض بالإجهاد أن يحدث عند درجات حرارة أخفض من درجة حرارة الانتقال الزجاجي، وأن تتكوّن من ثَمّ بلّورات من النمط α. وبالمقابل عندما يجري تعريض بوليمير PEN نفسه للمعالجة الحراريّة المقيّدة، تبقى خواصّه كمادة لا متبلّرة بدون تغيير حتّى ولو جرت المعالجة الحراريّة عند $200^{o}C$ [84].

توحي هذه النتائج بأنّ تطبيق إجهاد الشدّ أكثر أهميّة من درجات الحرارة المرتفعة في توليد البلّورات من النمط α. وعند سرعات أعلى تتكوّن إلى حدٍّ ما بلّورات من النمط β. ولقد جرى رفع غطاء السريّة في الأدبيات[82] عن وصفة لتحضير بوليمير مشترك من PET معدّل بالنفتالات بنسبة 20 في المئة موليّاً (PETN-20).

ولقد جرى تحضير مزائج ثلاثيّة من بوليمير بلورات سائلة متبدّل حرارياً وPEN وPET عن طريق مزج الصهارة وغزلها في ألياف. يمكن تحسين الخواص الميكانيكيّة للمزيج الثلاثيّ بشكل ملموس عن طريق المعالجة الحراريّة عند $180^{o}C$ لمدّة ساعتين. يرجع ذلك إلى نمو بُلّيرات أكثر ترتيباً، وإلى تكوّن بنى بلّوريّة أكثر مثاليّة[85]. يتحسّن الالتصاق عند السطوح البينية لطوري PEN والبوليمير البلّوري السائل عندما تجري معالجة المزيج بثنائي بوتيل قصدير ثنائي لورات بصفته محفّزاً تفاعلياً لتعزيز الأسترة التبادليّة[86].

6.11. الموردّون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (11-10) أمثلة على العلامات والأسماء التجاريّة المتوفرة تجارياً. ويبيّن الجدول (11-11) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (11-10): أمثلة على بوليميرات PEN المتوفرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتج	ملاحظات
Hipertuf®	M&G Polymers	PEN، لقوارير الشرب
Kaladex®	DuPont Teijin	PEN، أغشية
Nopla®	Kolon Industries, Inc.	PEN و PET [83]
PenTec®	Performance Fibers, Inc.	PEN، ألياف
Pentec®	Honeywell	PEN مُعدّل، ألياف
Skypet® PEN	SK Chemicals	PEN [83]
Teonex®	DuPont Teijin	أغشية مشدودة اثنائيّة المحور

7.11. الأمان

لا يشكّل NDC أي أخطار صحيّة ملموسة عند التعرّض له عبر الطرق الطبيعيّة، مثل الاستنشاق أو الابتلاع أو التماس مع الجلد أو العيون. وحتّى عام 2004 لم يكن هناك أيّة تجهيزات وقاية شخصيّة مطلوبة للتعامل مع NDC أو استعماله [87]. تقترح بعض الدراسات أنّ لمركّب NDC سميّة جينيّة أصغريّة على الإنسان. ندف NDC قابلة للاشتعال ويجب توخي الحذر لتفادي الحريق أو الانفجار. ولكنّ ندف NDC الصلبة نفسها لا تمثّل أي خطر ملموس. يمكن لـــ NDA أن يُسبب تهيّجاً خفيفاً للعين [87].

الجدول (11-11): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
Aerosil® سيليكا مدخّن [70]	Degussa-Hüls
Bynel® (Series) راتنج خلات الڤينيل إيثيلين المعدّل بأنهيدريد، مُعزّز التصاق [70,56]	Dupont
Cabosil™ M5 سيليكا [70]	Cabot Corp.

الجدول (11-11): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري / الوصف	المُورّد
Carbowax® (Series) بولي (غليكول أوكسيد الإيثيلين) (PEG)[19]	Union Carbide Corp.
Darocure® 1173 2- هيدروكسي -2- ميثيل -1- فينيل بروبان -1- أون، بادئ ضوئي [70]	Ciba
Dyneon® HTE بوليمير فَلوري [70]	Dyneon
Ebecryl® (Series) أكريلات اليوريثان [70]	Cytec Industries (UCB)
Ecdel® بوليمير مشترك إستر إيثر مطاطي [70]	Cytec Industries (UCB)
Elvamide® بولي (أميد) ذو درجة انصهار منخفضة [56]	DuPont
Engage™ resins بولي (إيثيلين) ذو كثافة منخفضة [70]	DuPont
Esacure® بوادئ ضوئيّة [70]	Fratelli Lamberti S.p.a.
Highlink® (Series) محلول (سول) سيليكا غروي [70]	Clariant GmbH
Irgacure® 184 1- هيدروكسي حلقي هكسيل فينيل كيتون، بادئ ضوئي [70]	Ciba
Klebosol® محلول (سول) سيليكا [70]	Clariant GmbH
Larmer® LR 8739 مونومير أكريلات اليوريثان [70]	BASF AG
Ludox® (Series) سيليكون غروي [70]	Dupont
Melinar® Laserplus بولي (ترفتالات الإيثيلين) (PET)، للقوارير [56]	Dupont
Mylar® (Series) بولي (إيثيلين ترفتالات) [55]	Dupont
Nalco® 2327 هيدروسول (معلّق غروي مائي) سيليكا [70]	Nalco Chemical Co.

الجدول (11-11): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
PCTA Durastar 1000 بولي إستر مشترك من 65%مولياً حمض ترفتاليك، و 35%مولياً حمض إيزوفتاليك و CHDM [36]	Eastman Chemical Co.
Perpex® CP63 زجاج أكريل [70]	Lucite International
PETG 6736 بولي إستر مشترك من حمض ترفتاليك، وEG و CHDM [36]	Eastman Chemical Co.
Photomer™ 6210 أوليغومير أكريلات اليوريثان، راتنج مُعدّل الريولوجيا [70]	Henkel (Cognis)
Polymeg® بولي (رباعي ميثيلين غليكول) [19]	Qo Chemical Co. (Lyondell Chem. Co.)
Rexflex® W111 بولي (أوليفين) ، مرن [70]	Rexene Corp.
Solef® بولي (فلوريد الفينيليدين) [70]	Solvay
TEGO® RAD 2100 بولي (سيلوكسان) ،أكريليك، دفق قابل للتشبيك جذرياً، وإضافات تبليل [70]	Tego Degussa
Tinuvin® 144 بيس (1،2،2،6،6-خماسي ميثيل -4- بيبيريدينيل) بوتيل (3،5- ثنائي - ترت -بوتيل -4- هيدروكسي بنزيل)مالونات، ماص أشعة UV [70]	Ciba Geigy
Tinuvin® 234 2-(2- هيدروكسي -3،5- ثنائي -α-كوميل فينيل)-2H- بنزوتريازول [70]	Ciba
Tyzor® TPT رباعي إيزو بروبوكسيد التيتانيوم (تيتانات رباعي إيزوبروبيل) ، محفّز [56,55]	DuPont
Tyzor® TPT 2،2′،4،4′-رباعي هيدروكسي بنزوفينون، ماص أشعة UV [70]	BASF AG

8.11. الأثر البيئي وإعادة التدوير

يمكن فصل الحاويات المصنوعة من PET وPEN وپولي (كلوريد الڤينيل) عن طريق تحديد طبيعة كلّ واحد منها باستعمال طرائق المطيافيّة.

فمثلاً، عند فصل PET عن PEN، يجري تمرير الضوء الفوق البنفسجي عبر الجسم ثُم إلى مُجزّئ. تمرّ الحزمة الأولى عبر مُرشّح حول 380 nm، في حين تمرّ الحزمة الثانية عبر مرشّح حول 400 nm. المرشّحان هما مرشّحا تداخلٍ ضيّقا الحزمة، وتُحسب النسبة بين كميّة الطاقة التي تمر عبر مرشّح 380 nm وكميّة الطاقة التي تمرعبر مرشّح 400 nm. فإذا كانت النسبة قريبة من 1 صُنِّف الغرض على أنّه قارورة PET، وبالمقابل إذا كانت النسبة قريبة من 0 صُنِّف الجسم على أنّه PEN[88]. وهكذا تُفصل المواد أوتوماتيكيّاً على السير الناقل.

تمكن إعادة تدوير PET كيميائياً بالتحلّل الكحولي. ويُعتقد أنّ كميّة صغيرة من PEN في حاويات من PET لا تعيق عملية إعادة تدوير PET.

يؤدّي ثاني أوكسيد الكربون فوق الحرج دور مُلدّن للبوليميرات. ولقد اقتُرح إدخال ثاني أوكسيد الكربون فوق الحرج في عمليّة إزالة البلمرة لتسهيل هذه العمليّة[89].

المراجع

1. K. E. Perepelkin. “Polyester fibres abroad in the third millennium.” *Fibre Chemistry*: vol. 33, no. 5, 2001, pp. 333–339.

2. K. Pang, R. Kotek, and A. Tonelli. “Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters.” *Progress in Polymer Science*: vol. 31, no. 11, November 2006, pp. 1009–1037.

3. R. J. Whinfield and T. J. Dickson. Polymeric linear terephthalic esters. US Patent 2 465 319, assigned to Du Pont, 22 March 1949.

4. J. G. Cook, H. P. W. Huggill, and A. R. Lowe. Manufacture of new highly polymeric linear esters and the production of filaments, fibres and the like therefrom. GB Patent 604 073, assigned to ICI Ltd., 28 June 1948.

5. K. K. Rao, R. D. Sellen, X. Feng, and J. Spanswick. Production, purification and polymerization of aromatic dicarboxylic acids. US Patent 6 642 407, assigned to Exxon Mobil Chemical Patents Inc. (Houston, TX), 4 November 2003.

6. H. Iwasaki, S. Inoki, and H. Ueki. Method of purifying crude naphthalenedicarboxlic acid and process for. US Patent 6 100 374, assigned to Mitsui Chemicals Inc. (Tokyo, JP), 8 August 2000.

7. H. N. Cho, J. M. Hong, H.-W. Lee, Y. C. Ko, and I. S. Choi. Process for preparing polyethylene naphthalate based polymers by using NDCA or its derivates. US Patent 6 323 305, assigned to Korea Institute of Science and Technology (Seoul, KR), 27 November 2001.

8. J. B. Rodden and G. W. Elliott. Closely linking a NDA process with a PEN process. US Patent 6 297 348, assigned to Shell Oil Company (Houston, TX), 2 October 2001.

9. H. Iwasaki, M. Ishibashi, H. Ueki, and S. Hiraoka. Process for producing polyethylene naphthalate. US Patent 5 811 513, assigned to Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. (Tokyo, JP), 22 September 1998.

10. A. Parthasarathy. Method for increasing solid state polymerization rate of polyester polymers. US Patent 6 699 545, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 2 March 2004.

11. X. Gao, W. M. Hou, J. J. Zhou, L. Li, and L. Q. Zhao. “Relationships between the crystal structures and the multiple melting behaviors of poly(ethylene 2,6-naphthalate).” *Macromolecular Materials and Engineering*: vol. 289, no. 2, February 2004, pp. 174–180.

12. X. Gao, R. G. Liu, Y. Yu, M. Jin, and H. S. Bus. “Influence of additives on the crystal structure and melting behavior of poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate).” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 42, no. 2, January 2004, pp. 296–301.

13. B. Duh. Process for the crystallization of polyethylene naphthalate prepolymers. US Patent 5 750 644, assigned to Shell Oil Company (Houston, TX), 12 May 1998.

14. S. Asai, Y. Shimada, Y. Tominaga, and M. Sumita. “Characterization of higher-order structure of poly(ethylene-2,6-naphthalate) treated with supercritical carbon dioxide.” *Macromolecules*: vol. 38, no. 15, July 2005, pp. 6544-6550.

15. X. Gao, M. N. Jin, and H. S. Bu. “Crystallization of poly(ethylene 2,6-naphthalate) containing additives.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 38, no. 24, December 2000, pp. 3285–3288.

16. X. Gao, M. N. Jin, and H. S. Bu. “Influence of additives on crystallization of poly(ethylene 2,6-naphthalate).” *Journal of Macromolecular Science: Physics*: B40, no. 1, 2001, pp. 69–81.

17. M. Avrami. “Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei.” *Journal of Chemical Physics*: vol. 8, 1940, pp. 212–224.

18. S. W. Lee and M. Cakmak. “Growth habits and kinetics of crystallization of poly(ethylene 2,6-naphthalate) under isothermal and nonisothermal conditions.” *Journal of Macromolecular Science: Physics*: B37, no. 4, 1998, pp. 501–526.

19. V. R. Rinehart. Solid state polymerization of polyester prepolymers. US Patent 4 876 326, assigned to The Goodyear Tire & Rubber Company (Akron, OH), 24 October 1989.

20. W. P. Moore. Friction heat, cryogenic quench solid state polymerization. US Patent 6 774 208, assigned to Agri-Nutrients Technology Group, Inc. (Disputanta, VA), 10 August 2004.

21. B. Duh. Solid state polymerization process for foamed poly(ethylene naphthalate). US Patent 5 478 868, assigned to Shell Oil Company (Houston, TX), 26 December 1995.

22. C. Alvarez, A. Nogales, M. C. Garcia-Gutierrez, A. Sanz, Z. Denchev, S. S. Funari, M. Bruix, and T. A. Ezquerra. "Confined crystallization in phase-separated poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalene 2,6-dicarboxilate) blends." *European Physical Journal E*: vol. 18, no. 4, December 2005, pp. 459–465.

23. E. M. Woo, S.-S. Hou, D.-H. Huang, and L.-T. Lee. "Thermal and NMR characterization on trans-esterification-induced phase changes in blends of poly(ethylene-2,6-naphthalate) with poly(pentylene terephthalate)." *Polymer*: vol. 46, no. 18, August 2005, pp. 7425–7435.

24. L. Alexandrova, A. Cabrera, M. A. Hernandez, M. J. Cruz, M. J. M. Abadie, O. Manero, and D. Likhatchev. "Transesterification in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate 2,6-dicarboxylate) blends: Model compounds study." *Polymer*: vol. 43, no. 20, September 2002, pp. 5397–5403.

25. J. Y. Kim, O. S. Kim, S. H. Kim, and H. Y. Jeon. "Effects of electron beam irradiation on poly(ethylene 2,6-naphthalate)/poly(ethylene terephthalate) blends." *Polymer Engineering and Science*: vol. 44, no. 2, February 2004, pp. 395–405.

26. Y. Shi and S. A. Jabarin. "Transesterification reaction kinetics of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 80, no. 13, June 2001, pp. 2422–2436.

27. Y. M. Sun and J. Y. Shieh. "Kinetic and property parameters of poly(ethylene naphthalate) synthesized by solid-state polycondensation." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 81, no. 9, August 2001, pp. 2055–2061.

28. S. A. Jabarin and E. A. Lofgren. "Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate): Kinetic and property parameters." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 32, no. 6, 1986, pp. 5315–5335.

29. G. P. Karayannidis, N. Papachristos, D. N. Bikiaris, and G. Z. Papageorgiou. "Synthesis, crystallization and tensile properties of poly(ethylene terephthalate-*co*-2,6-naphthalate)s with low naphthalate units content." *Polymer*: vol. 44, no. 26, December 2003, pp. 7801–7808.

30. G. Z. Papageorgiou, G. P. Karayannidis, D. N. Bikiaris, A. Stergiou, G. Litsardakis, and S. S. Makridis. "Wide-angle x-ray diffraction and differential scanning calorimetry study of the crystallization of poly(ethylene naphthalate), poly(butylene naphthalate), and their copolymers." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 42, no. 5, March 2004, pp. 843–860.

31. G. Z. Papageorgiou, D. S. Achilias, and G. P. Karayannidis. “Melting point depression and cocrystallization behavior of poly(ethylene-*co*-butylene 2,6naphthalate) copolymers.” *Polymer International*: vol. 53, no. 9, September 2004, pp. 1360–1367.

32. Y. G. Jeong, W. H. Jo, and S. C. Lee. “Synthesis and isodimorphic cocrystallization behavior of poly(1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate-*co*-1,4-cyclohexylenedimethylene 2,6-naphthalate) copolymers.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 42, no. 1, January 2004, pp. 177–187.

33. Y. G. Jeong, W. H. Jo, and S. C. Lee. “Cocrystallization behavior of poly(butylene terephthalate-*co*-butylene 2,6-naphthalate) random copolymers.” *Macromolecules*, vol. 33, no. 26, December 2000, pp. 9705–9711.

34. Y. G. Jeong, W. H. Jo, and S. C. Lee. “Synthesis and crystallization behavior of poly(*m*-methylene 2,6-naphthalate-*co*-1,4-cyclohexylenedimethylene 2,6naphthalate) copolymers.” *Macromolecules*: vol. 36, no. 11, June 2003, pp. 4051–4059.

35. Y.-M. Sun and C.-S. Wang. “Preparation and characterization of poly(ethylene-1,4-cyclohexanedimethylene arylate).” *European Polymer Journal*: vol. 35, no. 6, June 1999, pp. 1087–1096.

36. S. R. Turner, B. J. Sublett, and G. W. Connell. Low melt viscosity amorphous copolyesters with enhanced glass transition. US Patent 6 183 848, assigned to Eastman Chemical Company (Memphis, TN), 6 February 2001.

37. K. Yonetake, H. Yashiro, N. Madachi, M. Ueda, and T. Masuko. “Fine structures of copolyesters containing naphthalene and phenanthrene rings.” *Polymer*: vol. 39, no. 22, October 1998, pp. 5523–5528.

38. C.-S. Wang and Y.-M. Sun. Copolyesters containing naphthalene and the preparation thereof. US Patent 5 663 238, assigned to National Science Council (Taipei, TW), 2 September 1997.

39. T. H. Ahn, Y. H. Park, S. H. Kim, and D. H. Baik. “Preparation and characterization of poly(ether ester) thermoplastic elastomers containing the 2,6-naphthalenedicarboxyl group.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 90, no. 13, December 2003, pp. 3473–3480.

40. E. E. Paschke, C. W. Bauer, F. C. Robertson, and J. M. Tibbitt. Polyester compositions. US Patent 6 262 220, assigned to BP Amoco Corporation (Chicago, IL), 17 July 2001.

41. K. H. Yoon, S. C. Lee, I. H. Park, H. M. Lee, O. O. Park, and T. W. Son. “The change of the molecular weight of poly(ethylene 2,6-naphthalate) and poly(ethylene terephthalate) blend with reaction time.” *Polymer*: vol. 38, no. 24, November 1997, pp. 6079– 6081.

42. M. L. Dias and A. P. F. Silva. “Transesterification reactions in triphenyl phosphite additivated-poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends.” *Polymer Engineering and Science*: vol. 40, no. 8, August 2000, pp. 1777–1782.

43. H. H. Yang, J. H. Ma, W. G. Li, and B. R. Liang. "Reactive blending of poly(ethylene terephthalate)(pet)/poly(ethylene 2,6-naphthalate)(pen). 1: Effect of mixing conditions on chain structure." *Polymer Engineering and Science*: vol. 42, no. 8, August 2002, pp. 1629– 1641.

44. H. H. Yang, J. He, and B. R. Liang. "Transesterification kinetics of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends with the addition of 2,2-bis(1,3-oxazoline)." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 39, no. 21, November 2001, pp. 2607–2614.

45. S. L. Schmidt, B. Lynch, and A. S. Agrawal. Process for making PEN/PET blends and transparent articles therefrom. US Patent 6 586 558, assigned to Continental PET Technologies, Inc. (Florence, KY), 1 July 2003.

46. 46. D. D. Jung, D. Bhattacharyya, and A. J. Easteal. "Some aspects of the properties of nylon-6, 6/poly(ethylene naphthalate) blends." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 82, no. 6, November 2001, pp. 1504–1514.

47. D. D. B. Jung, D. Bhattacharyya, and A. J. Easteal. "Mechanical and thermal properties of poly(butylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate), and nylon66/poly(ethylene naphthalate) blends." *Journal of Materials Science*: vol. 38, no. 12, June 2003, pp. 2597– 2606, June 2003.

48. B. Woodfine and M. D. Thompson. Compositions of high density polyethylene and poly(ethylene naphthalate). US Patent 6 251 490, assigned to Kabushiki Kaisha Kobe Seiko Sho (Kobe, JP), 26 June 2001.

49. P. Krutphun and P. Supaphol. "Thermal and crystallization characteristics of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends." *European Polymer Journal*: vol. 41, no. 7, July 2005, pp.1561–1568.

50. M. Gordon and J. S. Taylor. "Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Noncrystalline copolymers." *Journal of Applied Chemistry*: vol. 2, 1952, pp. 493–500.

51. T. G. Fox. "Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system." *Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II*: vol. 1, 1956, p. 123.

52. J. M. Huang, M. Y. Ju, C. J. Hung, W. C. Luoh, and F. C. Chang. "Polymer blends of poly(ethylene-2,6-naphthalate) with polystyrene compatibilized by styrene-glycidyl methacrylate copolymers. I. Rheology, morphology, and mechanical properties." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 87, no. 6, February 2003, pp. 967–975.

53. V. K. Karavia, E. G. Koulouri, and J. K. Kallitsis. "Characterization of melt-mixed poly(ethylene-2,6-naphthalate) (PEN)/polycarbonate (PC) blends." *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*: vol. 39, no. 6, 2002, pp. 527–544.

54. K. Nakamachi. Polyester and process for preparing polyester. US Patent 6 355 738, assigned to Mitsui Chemicals INC (Tokyo, JP), 12 March 2002.

55. H. C.-H. Ng. Blends of poly(1,3-propylene 2,6-naphthalate). US Patent 6 531 548, assigned to E. I. Du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 11 March 2003.

56. P. M. Subramanian, H. C.-H. Ng, and R. A. Lee. Multilayer structures of poly(1,3-propylene 2,6 napthalate) and poly(ethylene terephthalate). US Patent 6 749 785, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 15 June 2004.

57. D. V. Rosato, A. V. Rosato, and D. P. Di Mattia, eds. *Blow Molding Handbook: Technology, Performance, Markets, Economics: The Complete Blow Molding Operation*. 2nd ed. Munich: Carl Hanse Verlag, 2003.

58. C. Lorenzetti, L. Finelli, N. Lotti, M. Vannini, M. Gazzano, C. Berti, and A. Munari. "Synthesis and characterization of poly(propylene terephthalate/2,6-naphthalate) random copolyesters." *Polymer*: vol. 46, no. 12, May 2005, pp. 4041– 4051.

59. Naphthalates: General properties of naphthalate-containing polymers. Company Data Sheet N-9, BP Sales Administration and Customer Service, 150 West Warrenville Road, 605-CS 3, Naperville, Illinois 60563-8460, June 2001.

60. J. Guastavino, D. Mary, E. Krause, C. Laurent, and C. Mayoux. "On the electrical properties of poly(ethylene naphthalate 2,6-dicarboxylate) biaxially-oriented films." *Polymer International*: vol. 46, no. 1, May 1998, pp. 72–76.

61. J. Scheirs and J.-L. Gardette. "Photo-oxidation and photolysis of poly(ethylene naphthalate)." *Polymer Degradation and Stability*: vol. 56, no. 3, June 1997, pp. 339–350.

62. J. Scheirs and J.-L. Gardette. "Photo-oxidation of poly(butylene naphthalate)." *Polymer Degradation and Stability*: vol. 56, no. 3, June 1997, pp. 351–356.

63. L. Hardy, E. Espuche, G. Seytre, and I. Stevenson. "Gas transport properties of poly(ethylene-2,6-naphtalene dicarboxylate) films: Influence of crystallinity and orientation." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 89, no. 7, August 2003, pp. 1849–1857.

64. A. Polyakova, D. M. Connor, D. M. Collard, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer. "Oxygen-barrier properties of polyethylene terephthalate modified with a small amount of aromatic comonomer." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 39, no. 16, August 2001, pp. 1900–1910.

65. Y. Leterrier. "Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers." *Progress in Materials Science*: vol. 48, no. 1, 2003, pp. 1–55.

66. A. Polyakova, E. V. Stepanov, D. Sekelik, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, and E. Baer. "Effect of crystallization on oxygen-barrier properties of copolyesters based on ethylene terephthalate." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 39, no. 16, August 2001, pp. 1911–1919.

67. H. Low and Y. Xu. "Moisture barrier of alxoy coating on poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene naphthalate) and poly(carbonate) substrates." *Applied Surface Science*: vol. 250, nos. 1-4, August 2005, pp.135–145.

68. Y. M. Sun and H. H. Liu. "Novel copolyesters containing naphthalene structure III. Copolyesters prepared from 2,6-dimethyl naphthalate, ethylene glycol, and 2,2-dialkyl-1,3-propanediols." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 81, no. 11, September 2001, pp. 2754– 2763.

69. L. H. Martin. Flame-retardant molded component. US Patent 6 828 365, assigned to T&N Technology Limited (Cawston, GB), 7 December 2004.

70. S. J. McMan, S. A. Johnson, C. L. Jones, E. W. Nelson, and E. S. Goenner. UV resistant naphthalate polyester articles. US Patent 7 153 588, assigned to 3M Innovative Properties Company (St. Paul, MN), 26 December 2006.

71. M.-Y. Ju and F.-C. Chang. “Multiple melting behavior of poly(butylene-2,6-naphthalate).” *Polymer*: vol. 42, no. 11, May 2001, pp. 5037–5045.

72. 72. J. Y. Lee and J. Y. Han. “Miscibility in binary blends of poly(vinyl phenol) and poly(*n*-alkylene 2,6-naphthalates).” *Macromolecular Research*: vol. 12, no. 1, February 2004, pp. 94–99.

73. C. H. Lin and C. S. Wang. “Miscibility of poly(etherimide) and poly(butylene naphthalate) blends.” *Polymer Bulletin*: vol. 46, nos. 2-3, April 2001, pp. 191–196.

74. B. Bhushan. *Mechanics and Reliability of Flexible Magnetic Media*. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 2000).

75. B. Bhushan, T. J. Ma, and T. Higashioji. “Tensile and dynamic mechanical properties of improved ultrathin polymeric films.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 83, no. 10, March 2002, pp. 2225–2244.

76. T. J. Ma and B. Bhushan. “Dynamic mechanical and thermal analyses of magnetic particle and metal evaporated tapes and their individual layers.”*Journal of Applied Polymer Science*: vol. 89, no. 2, July 2003, pp. 548–567.

77. T. J. Ma and B. Bhushan. “Mechanical, hygroscopic, and thermal properties of ultrathin polymeric substrates for magnetic tapes.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 89, no. 11, September 2003, pp. 3052–3080.

78. R. Tsukamoto, S. Ito, M. Teramoto, S. Watanabe, K. Furuya, S. Kawai, and K. Suzuki. Biaxially oriented film. US Patent 6 124 043, assigned to Teijin Limited (Osaka, JP), 26 September 2000.

79. G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, M. Latreche,G. Czeremuszkin, and M. R. Wertheimer. “A new encapsulation solution for flexible organic solar cells.” *Thin Solid Films*: vols. 511-512, July 2006, pp. 349–353.

80. T. Makela, S. Jussila, H. Kosonen, T. G. Backlund, H. G. O. Sandberg, and H. Stubb. “Utilizing roll-to-roll techniques for manufacturing source-drain electrodes for all-polymer transistors.” *Synthetic Metals*: vol. 153, nos. 1-3, September 2005, pp. 285–288.

81. A. Suzuki and M. Tojyo. “Poly(ethylene-2,6-naphthalate) microfiber prepared by carbon dioxide laser-thinning method.” *European Polymer Journal*: vol. 43, no. 7, July 2007, pp. 2922– 2927.

82. S. Sakellerides. Polyester fibers containing naphthalate units. US Patent 5 955 196, assigned to BP Amoco Corporation (Chicago, IL), 21 September 1999.

83. IDES Integrated Design Engineering Systems. The Plastics Web®. IDES Inc. 209 Grand Avenue Laramie, WY 82070 USA [electronic] <http://www.ides.com/prospector/>, 2006.

84. G. Wu, M. Liu, X. N. Li, and J. A. Cuculo. “Structure development and physical properties achieved in the drawing and/or annealing of PEN fibers.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 38, no. 11, June 2000, pp. 1424–1435.

85. J. Y. Kim, E. S. Seo, S. H. Kim, and T. Kikutani. “Effects of annealing on structure and properties of TLCP/PEN/PET ternary blend fibers.” *Macromolecular Research*: vol. 11, no. 1, February 2003, pp. 62–68.

86. S. M. Hong, H. O. Yoo, S. S. Hwang, K. J. Ihn, and C. H. Lee. “Structures and physical properties of poly(ethylene 2,6-naphthalate)/liquid crystalline polymer blends.” *Polymer Journal*: vol. 33, no. 6, 2001, pp. 457-463.

87. Naphthalates: Physical properties and handling information for dimethyl 2,6-naphthalene dicarboxylate. Company Data Sheet N-2, BP Sales Administration and Customer Service, 150 West Warrenville Road, 605-CS 3, Naperville, Illinois 60563-8460, November 2004.

88. M. G. Roe and G. R. Kenny. System and method for distinguishing an item from a group of items. US Patent 5 966 217, assigned to Magnetic Separation Systems, Inc. (Nashville, TN), 12 October 1999.

89. S. A. Khan, G. W. Roberts, and J. R. Royer. Co2-assisted deploymerization, purification and recycling of step-growth polymers. US Patent 6 919 383, assigned to North Carolina State University (Raleigh, NC), 19 July 2005.

12

بوليميرات پولي (فتال أميد)

لقد كان الحرير هو أوّل بوليمير پولي (أميد) (PA) استُعمِلَ استعمالاً تجارياً. فالحرير هو PA طبيعي، تُنتجه يرقات دودة القزّ. حرير العناكب هو أيضاً PA طبيعي مكوّن من أحماض أمينيّة بسيطة. ويمكن النظر إليه كبوليمير طبيعي عالي الأداء. ولقد جرى إنتاج أوّل بوليميرات PA الاصطناعيّة في الثلاثينيات من القرن الماضي، يُطلق عليها الآن اسم النايلون (Nylon)، وقد كانت أليفاتيّة محضة. على الجانب الآخر من طيف منتجات PA نجد بوليميرات PA العطريّة البحتة، التي يُطلق عليها اسم الأراميدات (Aramids). في الأراميدات تكون كلّ من كِسَر ثنائي الحمض وثنائي الأمين عطريّة بطبيعتها. وفي الوقت الذي يُصنّف فيه النايلون بوليميراً هندسياً تُصنّف الأراميدات بوليميرات عاليةَ الأداء. يُركّز هذا الفصل على بوليميرات PA العطريّة جزئيّاً التي تتوضّع وسطيّاً بين هذين الحدّين.

من وُجهة النظر الكيميائيّة، يمكن النظر إلى بوليميرات PA العطريّة جزئيّاً بصفتها نايلوناً جرى فيه استبدال زمر عطريّة بكِسَر أليفاتيّة إلى حدٍّ ما. الأكثر شيوعاً هو إدخال كِسَر ثنائيّة الحمض عطريّة. إلا أنه هناك أنواع تستعمل إضافة إلى ذلك كِسَر ثنائيّة الأمين عطريّة.

تُعتبر بوليميراتُ PA العطريّة جزئيّاً بوليميرات پولي (فتال أميد) (PPA) عندما تزيد نسبة ثنائيات الحمض العطريّة إلى ثنائيات الحمض فيها عن نسبة 60 في المئة، وبشكل سائد من حمض ترفتاليك (TPA) أو حمض إيزوفتاليك (IPA)[1]. تُعتبر بوليميرات PPA وبعض أنواع بوليميراتُ PA العطريّة جزئيّاً بوليميرات عالية الأداء.

تعود فكرة استبدال ثنائيات حمض عطريّة بثنائيات حمض أليفاتيّة إلى منتصف خمسينات القرن الماضي[2]. وفي الأدبيات لا يجري الإعلان عن بوليميرات PPA بصفتها بل يُنظر إليها كمجموعة جزئيّة من بوليميرات PA. لذلك فإنّ بحثاً في الأدبيات عن بوليميرات پولي (فتال أميد) لا يعطي جميع العناوين ذات الصلة.

الجدول (12-1): أمثلة على تسميات لبوليميرات PA

التسمية	المركِّبات
PA 6، برلون 6	ε-كابرولاكتام
PA 12	لورولاكتام
PA 66، نايلون 66	سداسي ميثيلين ثنائي أمين، حمض أديبيك
PA 6I	سداسي ميثيلين ثنائي أمين، حمض إيزوفتاليك
PA 6T	سداسي ميثيلين ثنائي أمين، حمض ترفتاليك
PA 6T/6I	co-بولي (أميد) ، بوليمير مشترك
PA 6T/66	co-بولي (أميد) ، بوليمير مشترك

الجدول (12-2): خواص ألياف بوليمرات PA وبوليميرات PA العطرية جزئياً[3]

الخاصّة	PA 6T	PA 66
نقطة الانصهار [^{o}C]	370	265
الكتلة الحجميّة [$g\,cm^{-3}$]	1.21	1.14
مُقاومة الشدّ [MPa]	425	490
الاستطالة عند الكسر [%]	35	57

1.12. المونوميرات

قبل أن نناقش المونوميرات المستعملة في بوليميرات PPA، من المفيد أن نتحدّث باختصار عن تسمية هذه الأنواع من البوليميرات. في حالة النايلون، هناك اصطلاح شائع بتحديد هوية كلّ نمط بإعطائه رمازاً رقمياً، تُشير الأرقام إلى أطوال سلاسل ثنائي الأمين وثنائي الحمض. في حالة المركّبات العطريّة، تُستعمل I دلالة على حمض الإيزوفتاليك IPA، وتُستعمل T دلالة على حمض الترفتاليك TPA. في حالة بوليميرات PPA، تُستعمل اصطلاحات مماثلة. يبيّن الجدول (12-1) أمثلة على ذلك. إلا أن هذه المصطلحات لا تشمل حالة بوليميرات PA التامة العطرية لأسباب عمليّة.

يبيّن الجدول (12-2) خواص PA وPPA. ويبيّن الجدول (12-3) المونوميرات في حالة بوليميرات PPA. ثنائيات الحمض مبيّنة في الشكل (12-1) وثنائيات الأمين مبيّنة في الشكل (12-2)، ومركبات اللاكتام مبيّنة في الشكل (12-3).

الجدول (12-3): مونوميرات في حالة بوليميرات پولي (فتال أميد)[9]

ثنائي الحمض	المراجع
حمض ترفتاليك	4
حمض إيزوفتاليك	4
حمض أديبيك	
حمض سوبيريك	4
حمض آزيلايك	4
حمض سيباسيك	4
بيس (4-كربوكسي فينيل) فينيل فوسفين أوكسيد	10
ثنائي الأمين	
سداسي ميثيلين ثنائي الأمين	11
ثلاثي ميثيل سداسي ميثيلين ثنائي الأمين	13,12
2-ميثيل خماسي ميثيلين ثنائي الأمين	5
2- إيثيل رباعي ميثيلين ثنائي الأمين	5
عشاري ميثيلين ثنائي الأمين	14
نيوبنتيل ثنائي الأمين	15
4،4′-ثنائي أمينو ثنائي حلقي هكسيل ميثان	16,4
2،2-(4،4′-ثنائي أمينو ثنائي حلقي هكسيل) بروبان	16,4
3،3′-ثنائي ميثيل -4،4′-ثنائي أمينو ثنائي حلقي هكسيل ميثان	16,6
بيبيرازين	4
m-كزيليلين ثنائي الأمين	8
أحماض أمينوكربوكسيليك	
حمض ω- أمينو أنديكانويك	4
مركّبات اللاكتام	
ε-كابرو لاكتام	4
إينانثو لاكتام	4
لورو لاكتام	4
عوامل تغطية النهايات	
حمض البنزويك	9

حمض إيزوفتاليك حمض ترفتاليك

$HOOC-(CH_2)_6-COOH$ $HOOC-(CH_2)_4-COOH$

حمض سوبيريك حمض أديبيك

$HOOC-(CH_2)_8-COOH$ $HOOC-(CH_2)_7-COOH$

حمض سيباسيك حمض آزيلايك

الشكل (12-1): ثنائيات الحموض المستعملة في بوليميرات پولي(فتال أميد)

إنّ المونوميرات الشائعة في حالة البوليميرات المشتركة co-پولي (أميد) هي حمض الأديبيك، وTPA، وسداسي ميثيلين ثنائي أمين (HMD) و ε-كابرولاكتام[4]. ويستعمل 2-ميثيل خماسي ميثيلين ثنائي الأمين و 2-إيثيل رباعي ميثيلين ثنائي الأمين في حالة PPA الشفّاف مجتمعاً مع IPA[6,5]. يمكن تحضير ثنائيات الأمين هذه بهدرجة ثنائيات النتريل الموافقة. مثلاً، يمكن تحضير 2-ميثيل خماسي ميثيلين ثنائي الأمين بهدرجة 2-ميثيلين غلوتاريك ثنائي النتريل، وهو ناتج من دَيْمَرة الأكريلونتريل.

يُنتَج m-كزيليلين ثنائي الأمين (MXDA) بهدرجة الإيزوفتالونتريل[7]. يمكن استعماله لتحسين خواص الحجز في بوليميرات PPA[8]. ولقد جرى وصف سيرورة لصنع بوليميرات تحتوي على MXDA[17]. توجد استعمالات لأنماط MXDA سواءٌ كانت في الحالة اللامتبلّرة[15] أو في الحالة البلّوريّة[18].

2.12. البلمرة والتصنيع

عموماً يجري إنتاج بوليميرات PA بتفاعل بلمرة بالتكاثف مع إزالة الماء لمونومير ثنائي الأمين ومونومير حمض ثنائي الكربوكسيليك.

$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$

سداسي ميثيلين ثنائي الأمين

2- ميثيل خماسي ميثيلين ثنائي الأمين

2- إيثيل رباعي ميثيلين ثنائي الأمين

نيوبنتيل ثنائي الأمين

4،4′- ثنائي أمينو ثنائي حلقي هكسيل ميثان

ببيرازين

3،3′- ثنائي ميثيل -4،4′- ثنائي أمينو ثنائي حلقي هكسيل ميثان

m- كزيليلين ثنائي الأمين

2،2-(4،4′- ثنائي أمينو ثنائي حلقي هكسيل) بروبان

الشكل (12-2): ثنائيات الأمين المستعملة في بوليميرات پولي(فتال أميد)

ε- كابرو لاكتام

إينانثو لاكتام

لورو لاكتام

الشكل (12-3): مركّبات اللاكتام المستعملة في بوليميرات پولي(فتال أميد)

1.2.12. الطريق التقليدي

تستعمل التقانات التقليديّة للبلمرة بالتكاثف لبوليميرات PA محلولاً مائياً للمكوّنات. وتتحقّق البلمرة عن طريق الإزالة التدريجيّة للماء من المزيج تحت ضغوط عالية، ومع الزيادة التدريجيّة لدرجة حرارة وسط التفاعل. بهذه الطريقة تجري إزالة معظم الماء، وتتجاوز درجة حرارة وسط التفاعل نقطة انصهار بوليمير PA. يجري اختيار موسطات السيرورة من درجة حرارة وضغط بحيث لا يحدث انفصال في الطور ضمن المزيج

المتفاعل. في المراحل الأخيرة من البلمرة تجري إزالة الماء بالخفض التدريجي للضغط مع رفع تدريجي لدرجة الحرارة[19]. ويمكن في المرحلة الأخيرة من البلمرة بالتكاثف أن تحدث تفاعلات تفكّك تؤدّي إلى خفض نوعيّة المنتج النهائي.

وعلى الخصوص يمكن لتقنيّة بلمرة أن تجري كما يلي : يُغذّى المُفاعل بمحلول مائي من سداسي ميثيلين ثنائي الأمين، ويُضاف إلى هذا المحلول كلٌّ من حمض الأديبيك وحمض الإيزوفتاليك وحمض الترفتاليك، وبحيث يكون الأمين بفائض مولي ضئيل حوالى 5−10 في المئة. ثُمّ يضاف 2 في المئة من حمض البنزويك بصفته عامل تغطية النهاية. أثناء إضافة الأحماض ترتفع درجة الحرارة إلى حوالى $70^{o}C$ وذلك بسبب تفاعل التعديل. وأخيراً يُضاف هيبوفوسفيت التوتياء بصفته مُحفّزاً. يجري بعد ذلك إحكام إغلاق المُفاعل، وتطهيره من الهواء بالآزوت، مع إبقاء فائض بسيط من ضغط الآزوت فيه. ثُمّ يُسخّن المُفاعل إلى حوالى $120^{o}C$ ويبقى عند درجة الحرارة هذه. بعد الانتهاء، تُسخّن المواد تسخيناً إضافيّاً وتُجفّف تحت الخلاء في درجات حرارة مرتفعة.

هناك تقنيات للإنتاج نصف المستمر مؤسّسة على هذه الطريقة، يجري فيها استعمال مُفاعلين على التوازي لتأمين تغذية مستمرّة من المحلول الملحي لإجرائيّة المصبّ، وذلك عن طريق التناوب بين المُفاعلين [9]. يُسمّى البوليمير الذي نحصل عليه باستعمال السيرورة المشار إليها باسم PA 6T/6I/6A. مُقارنةً ببوليمرات PA الأليفاتيّة يكون التحكّم بالتفاعلات الجانبيّة في حالة PPA أكثر صعوبة. تتألّف التفاعلات الجانبيّة في حالة HMD من تكوّن الأمونيا، والتكاثف HMD الذاتي.

2.2.12. السيرورة الآنيّة أو سيرورة المعلّقات الهوائيّة

سيرورة المعلّقات الهوائيّة هي طريقة أخرى للبلمرة، حيث تجري المرحلة الأخيرة من البلمرة بالتكاثف عند درجة حرارة في المجال $275^{o}C-330$ تحت الضغط. وبعد الوصول إلى التوازن، يُمرّر المزيج المضغوط عبر فوهة فيتكوّن معلّق هوائي. شروط التدفّق المضطربة ضروريّة منعاً من حدوث توضّع على جدران المُفاعل. يُطلق على المُفاعل اسم المُفاعل الأنبوبي الومضي، تُسخّن جدرانه حتّى $370^{o}C-4300$. أثناء الوميض يتبخّر الماء المتبقي بسرعة من على سطح المعلّق الهوائي [20,12]. لا يبلغ المزيج

المتفاعل أبداً درجة حرارة الجدران بل تبقى درجة حرارته حول $275^{o}C-320$. بعد المرور في المفاعل الومضي، يوجّه المزيج إلى مُفاعل نهائي هو عبارة عن باثق ثنائي اللولب.

3.2.12. السيرورات على دفعات

للتوثّق من إنتاج PA بنوعيّة منتظمة ومستقرّة، فإنّه من المهمّ المحافظة على التوازن المولي السابق الضبط وعلى شروط البلمرة السابقة التثبيت أيضاً. تُستعمل عدّة طرائق للمحافظة على القيم المُستهدفة من التوازن المولي، وزمن البلمرة ودرجة حرارتها وضغطها، وغير ذلك من الموسطات. ويُعتبر التوازن المولي مُعاملَ سيرورة مهماً أهميّة خاصّة، ويجب ضبطه.

في طرائق البلمرة على دفعات يمكن لثنائي الأمين أن يتسرّب خارج منظومة التفاعل، ويمكن للكميّة المتسرّبة أن تتغيّر من دفعة إلى أخرى، بطريقة يصعب التنبؤ بها. لذلك يجب ضبط التوازن المولي سريعاً وباستمرار. هناك عدّة طرائق للتحكّم بالتوازن المولي، وتشمل[21]:

- مُعايرة التعديل لتعيين تركيز زمر الكربوكسيل وزمر الأمينو النهائيّة،
- قياس اللزوجة في الزمن الحقيقي،
- ومطيافيّة الأشعّة تحت الحمراء في الزمن الحقيقي.

في تحليل المعايرة يجب سحب عيّنة من المُفاعل، وتصليبها ثُمّ حلّها في مذيب نوعي وإخضاعها لمعايرة تعديل. تتطلّب هذه الإجرائيّة وقتاً طويلاً. يقرن قياس اللزوجة مقدار لزوجة الصهارة بدرجة البلمرة. إلا أن هذه الطريقة ليست حسّاسة مباشرة للتوازن الموليّ. أمّا مطيافيّة الأشعّة تحت الحمراء فهي مُناسبة للتحليل اللا إتلافي وفي الزمن الحقيقي. إضافة إلى ذلك فقد جرى ذكر طرائق إنتاج لبوليميرات پولي (إستر) جرى فيها قياس خواص البوليمير باستعمال مطيافيّة الأشعّة تحت الحمراء. يجرى ضبط شروط التفاعل تبعاً للقيم التي يجري قياسها. بدلاً من TPA يمكن استعمال مونومير ثنائي ميثيل تِرِفتالات[5].

4.2.12. الطرق المستمرّة

لقد جرى وصف سيرورات للبلمرة المستمرّة لبوليميرات PA، مثلاً في مُفاعلِ مِلَفٍّ[22]، أو في مُفاعلٍ ومضي[19]. التسخين السريع، والإقامة القصيرة الأمد في مرحلة درجات الحرارة العالية تحسّنان خواص البوليميرات. تجري إحدى السيرورات كما يلي[19]:

1. يجري تغذية وحدة ما قبل البلمرة تغذية مستمرّة بمزيج مائي من ثنائيات الحمض وثنائيات الأمين. تتكوّن في المزيج أوليغوميرات درجة بلمرتها حوالى 4 – 10 تحت درجة حرارة وضغط مرتفعين.
2. يُضخّ المزيج باستمرار في مُفاعل أنبوبي مُسخّن، الومّاض. الوظيفة الأساسيّة للومّاض هي تسخين المزيج التفاعلي تحت الضغط.
3. الإناء الأخير في نظام البلمرة، هو إناء اللمسة الأخيرة حيث ينفصل تيّارا البخار والسائل المنفلتين من الومّاض، ويُجمع التيّار السائل في حوض الصهارة داخل الإناء.

إحدى ميّزات هذه الإجرائيّة هو قِصر الزمن الذي يتعرّض فيه المزيج البوليميري لدرجات حرارة مرتفعة، الذي هو نموذجياً حوالى 15 دقيقة، وذلك عن طريق أَمثَلَة الانتقال الحراري في المراحل اللاحقة من السيرورة.

5.2.12. التكاثف في السطح البينيّ

تبدأ طريقة التكاثف في السطح البيني بحلّ المونوميرات بمذيبات غير قابلة للامتزاج المتبادل. بدلاً من الأحماض تُستعمل كلوريدات الأحماض التي يجري حلّها في رباعي كلوريد الكربون. وتُحضّر المُركّبة الأمينيّة في محلول مائي، ويُزاد pH المحلول بإضافة KOH. يُعدّل KOH حمض كلور الماء HCl الذي ينتج أثناء التكاثف. يُمزج المحلولان بواسطة خلاّط، ويتم التفاعل في زمن قدره عدّة دقائق[15]. لقد جرى استعمال التكاثف في السطح البيني لتحضير مواد PPA لامتبلّرة.

لقد جرى تطبيق تعديل على طريقة التكاثف في السطح البيني على مثال بوليميرات PA تامّة العطريّة، ولكن جرى الادعاء أنّ هذه السيرورة تعمل أيضاً في حالة بوليميرات

PA العطريّة جزئياً[23]. تجري السيرورة باستمرار. في مرحلة التفاعل الأولى، تتفاعل مركّبات ثنائي الأمين مع مركّبات كلوريد ثنائي الحمض في مذيب عضوي، مثل رباعي هيدروفوران بدون إزالة حمض كلور الماء من منظومة التفاعل، وهذا ما يتيح تكوّن ما قبل بوليميرات منخفضة الوزن الجزيئي. في المرحلة الثانية، يوضع المحلول العضوي لما قبل البوليمير على تماس مع محلول مائي لمتقبّل حمضي مثل كربونات الصوديوم. يتفاعل المتقبّل الحمضي مع حمض كلور الماء ويُسبّب تفاعل تكاثف إضافي لما قبل البوليمير في المذيب العضوي. تُنتج هذه السيرورة بفعّالية مركّبات بولي أميد ذات درجات عالية من البلمرة وبمعدّل بلمرة مرتفع أيضاً. مقارنةً بطريقة التكاثف في السطح البيني التقليديّة، يمكن بهذه الطريقة التحكّم بالوزن الجزيئي للمنتج النهائي بسهولة أكبر.

6.2.12. طريق إعادة تدوير الإستر

يمكن استعمال الإسترات الناتجة من تفكّك پولي (ترفتالات الإيثيلين) (PET) بصفتها مواد أوّلية لبوليميرات PPA[24]. يمكن إجراء بلمرة بالتكاثف لبوليمير PPA بعد تفكّك البوليستر المستعمل. يمكن تحويل زمر الإستر تحويلاً كاملاً تقريباً إلى زمر أميد. ويمكن بعد إزالة الكحولات والديولات المتحرّرة، معالجة المواد بالطرائق التقليديّة.

وتحديداً، يُضاف حمض البنزويك بصفته موقفاً للسلسلة إلى مزيج من نواتج إعادة تدوير قوارير PET وPA 6. ويضاف ثنائي فوسفات الصوديوم كمضاد أكسدة. يُصهر المزيج تحت غاز خامل، ويضاف إلى الصهارة HMD. بعد تفريغ المزيج والتبريد، يُزال الإيثيلين غليكول الذي تحرّر أثناء الأَمْيَدة التبادليّة (Transamidation) في فرن تجفيف تحت الخلاء لمدّة أربع ساعات تحت درجة حرارة $180^{o}C$. يجري الحصول على co-پولي (أميد) عطري جزئياً، له نقطة انصهار عند $255^{o}C$، ودرجة حرارة تحوّل زجاجي قدرها $83^{o}C$. لقد جرى وصف عدّة تنويعات على هذه الإجرائيّة[24].

7.2.12. التفاعلات الجانبيّة

يمكن أثناء عمليّة البلمرة بالتكاثف أن تحدث تفاعلات جانبيّة متنوّعة.

تمتلك بوليميرات الأميد المشتركة العطرية جزئياً والمحضّرة بالسيرورات التقليديّة محتوى من ثلاثي الأمين يزيد على 0.5 في المئة. يؤدّي هذا إلى تدهور نوعيّة المُنتج،

وإلى مشاكل في تحضيره بطرائق مستمرّة. فمثلاً يتكوّن ثنائي سداسي ميثيلين ثلاثي الأمين من HMD المُستعمل في التحضير [25]. تمتلك بوليميرات الأميد المشتركة العطرية جزئياً ذات المحتوى المنخفض من ثلاثي الأمين لزوجة المحلول نفسها، ولكن لزوجات صهارة أخفض عند مقارنتها ببوليميرات الأميد المشتركة العطرية جزئياً ذات المحتوى الأعلى من ثلاثي الأمين. تسهل معالجة البوليمير وتتحسن خواص المنتج كثيراً بانخفاض محتوى ثلاثي الأمين. يمكن حذف دَيمرة ثنائي الأمين باستعمال طرائق خاصّة للبلمرة[25]. إنّ أزمنة الإقامة القصيرة في مرحلة درجة الحرارة المرتفعة من سيرورة البلمرة بالتكاثف تؤدي إلى كبح تكوّن ثلاثيات الأمين [26].

يصعب تحضير بوليميرات PA مع 2-ميثيل خماسي ميثيلين ثنائي أمين بطرائق تكاثف الصهارة التقليديّة. وتحديداً يمكن لـــ2-ميثيل خماسي ميثيلين ثنائي أمين أن يتحلّق إلى ميثيل بيبيريدين مُحرّراً الأمونيا. وهكذا تُفقَد زمرة أميد كامنة، ويُصبح المركّب وحيد الوظيفة ويعمل كموقف سلسلة [6].

8.2.12. المزائج والبوليميرات المشتركة

يُبدي بولي (سداسي ميثيلين ثنائي الأمين حمض ترفتاليك) نقطة انصهار عند $360^{o}C$. ولا تمكن معالجته أو تشكيله عند الصهارة بهذه الصفة من دون تفكيكه تفكيكاً ملموساً [27]. لهذا السبب، تُصنع بوليميرات مشتركة، تُستبدل فيها جزئياً مركّبات أليفاتيّة بالمركّب العطري.

1.8.2.12. مزائج مع بولي (بروبيلين)

تتحسّن راتنجات بولي (بروبيلين) (PP) من جهة خواصها الميكانيكيّة وجساءتها بدون نقص في إمكان تشغيلها حرارياً عند مزجها مع راتنجات PPA وكميّة ضئيلة من عامل توافق [28]. تُبدي عموماً المزائج من PP وPP المحمّل بوظائف من PPA بنسبة وزنيّة 1:3–3:1 خواص صدم ممتازة [29]. وبالمثل، فإن التركيبات المملوءة، بما في ذلك تركيبات PP المملوءة بالزجاج، تتحسّن عند مزجها بالأسلوب نفسه.

إنّ طوري البوليمير غير متوافقين بوجه عام. لهذا السبب يجب إضافة عامل توافق إلى المزائج بهدف تحقيق انتشار جيّد وإرساء متبادل للطورين البوليميريّين. عوامل التوافق

المناسبة هي بوليميرات بولي (أوليفين) المعالجة بالكربوكسيل أو المطعّمة بالأنهيدريد. عوامل التوافق هذه متوفرة تجارياً بوجه عام. مثل ®Polybond و®Exxelor و®Admer و®Hostamont و®Orevac و®Epolene و®Hostaprime [16].

2.8.2.12. مزائج مع بولي (آريلين إيثر)

يؤدي جمع راتنجات بولي (آريلين إيثر) (PAE) مع PA في مزائج متوافقة إلى تحسين إجمالي للخواص، مثل المقاومة الكيميائيّة، والمقاومة الميكانيكيّة العالية. ويمكن تحسين خواص هذه المزائج تحسيناً إضافياً بإضافة إضافات متنوعّة، مثل مُعدّلات الصدم، ومبطّئات اللهب، المثبّتات الضوئيّة، ومُثبّتات التشغيل، ومثبتات الحرارة، ومضادات الأكسدة، والمالئات [30].

تُعتبر هذه المزائج جذّابة في العديد من سلع الاستعمال النهائي في سوق صناعة السيارت، وخصوصاً للقطع تحت غطاء المحرّك وللقطع الخارجيّة. تمتلك بعض هذه التطبيقات، الوصلات مثلاً، جدراناً ذات مقاطع رقيقة جداً، لذلك يتطلّب تصنيعها راتنجات ذات لزوجة منخفضة جدّاً ليجري ملء القوالب ملئاً كاملاً. يمكن تحسين تدفّق الصهارة بالمزج مع راتنج بوليستر شجري التشعّب. إنّ ضمّ حوالى 0.5 في المئة فقط من راتنج بوليستر شجري التشعّب أمرٌ كاف لزيادة تدفّق الصهارة بنسبة 100 في المئة [30].

إنّ حمض الليمون، وحمض الفوماريك، وأنهيدريد الماليك هي عوامل التوافق لمزائج PAE وراتنجات PA العطرية جزئياً [31]. يتحقّق التوافق في باثق ثنائي اللولب عن طريق مزج الصهارة.

3.8.2.12. مزائج بولي (أميد)-بولي (أميد)

تُبدي مركّبات PA التي تستعمل فقط البولي أميد البلّوري بصفته حاضنة بوليميرية، مُقاومة لحام غير كافية بسبب تبلّرها عند إخضاعها للحام. يمكن تحسين مقاومة اللحام بالنسبة إلى طرائق لحام متنوّعة بإضافة كميّات صغيرة من بولي أميد عطري جزئياً لا متبلّر إلى أنواع PA البلّوريّة [33,32].

ويمكن تحسين خواص المزيج أبعد من ذلك بإضافة مونموريّونيت مُعدّلٍ عضوياً لتكوين مواد نانويّة مركّبة ذات سيليكات مُطبّقة[35,34].

9.2.12. تقنيات التصنيع

يتطلّب تصنيع PPA في سلع مقولبة وبضائع ذات أشكال مبثوقة وصفائح، تشغيل الراتنجات عند درجات حرارة قريبة من درجة حرارة تفكّك الراتنج، مصحوبة بإجهاد قصّ قاس أثناء عمليات القولبة أو البثق[36]. ويُخضِع غزل الصهارة لإنتاج الألياف أو الخيوط الراتنجات لإجهاد قاس عبر تطبيق قصّ عالٍ عند درجات حرارة مرتفعة.

1.9.2.12. تشغيل الصهارة التفاعلي

بلمرة الصهارة التفاعليّة. إنّ طريقة قولبة المواد المركّبة السائلة LCM طريقة متعارفة لتصنيع بوليميرات التصلّد الحراري. وبالمقابل جرى تطوير سيرورات قولبة مواد مركّبة سائلة تفاعليّة متلدّنة حرارياً فقط لعدد قليل من البوليميرات الهندسيّة. جرى تطبيق هذه التقنيّة على أوليغوميرات PA 6T/6I ذات نقطة الانصهار المنخفضة[37].

عند التسخين، تنصهر المادّة عند حوالى $135^{o}C$. يُلاحظ ترقّق قصّ عند لزوجة قدرها حوالى $102 Pas$. تستمرّ اللزوجة بالانخفاض مع التسخين اللاحق. ولكن عند $180^{o}C$ يحدث تبلّر درجات حرارة عالية. وفي المجال $220-290^{o}C$ تحدث البلمرة. تُشير النتائج إلى أنّ طريقة قولبة المواد المركّبة السائلة تمثّل تقنيّة تشغيل قابلة للتطبيق.

مزج الصهارة التفاعليّة. يمكن تحضير بوليميرات مشتركة تعاقبيّة من أنواع PA ذات الوزن الجزيئي المرتفع أو البولي (إستر أميد) باستعمال تقنيّات مزج الصهارة[38]. وتُستعمل مركّبات البيس لاكتام مثل ترفتالويل بيس لوروكابرولاكتام، وإيزوفتالويل بيس لوروكابرولاكتام أو مركّبات البيس كابرولاكتام الموافقة، بصفتها ممدِّدات للسلسلة.

تمتلك هذه المركّبات بعض النقاط السلبيّة مثل معدّل التفاعل المنخفض نسبياً، مما يتطلّب زمن إقامة طويل نسبيّاً في الباثق. ونتيجة ذلك يمكن أن تحدث تفاعلات جانبيّة غير مرغوبة، مثل التلوّن.

لقد وُجدَ أنّ مركّب كربونيل بيس لاكتام أكثر تفاعليّة من مركّبات البيس لاكتام الأخرى المذكورة سابقاً[38]. يمكن الحصول على الكربونيل بيس لاكتام بتفاعل اللاكتام مع الفوسجين. والأفضل إضافة كربونيل البيس لاكتام إلى تيار مُنتَج البولي أميد أو البوليستر المصهور في عمليّة البلمرة وذلك عند خروجه من مُفاعل البلمرة.

3.12. الخواص

لقد جرى تطوير بوليميرات البولي (أميد) العطريّة جزئياً وبوليميرات البولي (أميد) المشتركة للاستعمال في تطبيقات درجات الحرارة المرتفعة. إنّ بوليميرات البولي (أميد) المشتركة البلوّرية منها ونصف البلّورية التي تحتوي على وحدات تِرِفتاليك أليفاتيّة جزئياً بنسبة 40% مولياً على الأقل معروفة بوجه خاص بخواصها الحراريّة الجيّدة، وبجودة أدائها في البيئات المُتطلِّبة[36]. تمتلك مركّبات PPA هذه نقاط انصهار مرتفعة نسبيّاً، حوالى $290^{o}C$. ومن جهة أخرى، فإنّ درجات حرارة تفكّك هذه المواد لا تتجاوز كثيراً نقاط انصهارها. لذلك فإنّ متطلّبات تشغيل الصهارة أكثر صرامة وتعقيداً من تلك التي توافق مركّبات PA ذات نقط الانصهار الأخفض مثل PA 66، الذي ينصهر عند $260-265^{o}C$ [9]. يبيّن الجدول (12-4) خواص نوع خالص من PPA.

1.3.12. الخواص الميكانيكيّة

إنّ مركّبات PPA عادة منخفضة الليونة، كما ينعكس ذلك بوجه عام بالقيم المنخفضة للاستطالة عند الكسر، وبعدم وجود أي تمدّد ملموس في اختبار الشدّ[29]. يمكن تحسين الليونة والجساءة بالمزج مع بوليميرات بولي (أوليفين).

2.3.12. الخواص الحراريّة

لقد جرى تحرّي الاستقرار الحراري لبوليمرات PA في سلسلة من الأوراق البحثية من قبل لانسكا (Lánská). تؤثّر طريقة التحضير في الاستقرار الحراري لبوليميرات PA[40]. تتعلّق التفاعلات الجانبيّة بدرجة الحرارة. ذلك لأن البوليميرات تحتوي على تراكيز مختلفة من بنى تُسرّع أو تبطّئ سيرورة الأكسدة الحراريّة. إلاّ أنّه عند درجة حرارة بلمرة تحت $250^{o}C$، لا يؤثّر زمن التفاعل في الأكسدة اللاحقة للبوليمير.

الجدول (4-12): خواص Amodel® AT-1002 HS[39a]

الخاصّة	القيمة	الواحدة	المقياس
الكتلة الحجميّة	1.13	$g\,cm^{-3}$	ISO 1183
تقلّص القالب، خطي− مع التدفق	0.020	cm/ cm	ASTM D955
تقلّص القالب، خطي− عرضي	0.021	cm/ cm	ASTM D955
امتصاص الماء، 24 ساعة	0.5	%	ASTM D570
معامل الشد	2760	MPa	ASTM D638
مقاومة الشد	83.4	MPa	ASTM D638
إجهاد الشد عند الكسر [b]	68.3	MPa	
استطالة الشد عند الخضوع	5.0	%	ASTM D638
استطالة الشد عند الكسر	11	%	ASTM D638
معامل الانحناء	2210	MPa	ASTM D790
مقاومة الانحناء	103	MPa	ASTM D790
مقاومة القص	64.1	MPa	ASTM D732
صدم أيزود المثلوم	128	$J\,m^{-1}$	ASTM D256
مقاومة صدم أيزود المثلوم [b]	12.6	$kJ\,m^{-2}$	ISO 180
صدم أيزود غير المثلوم	801	$J\,m^{-1}$	ASTM D256
مقاومة صدم أيزود غير المثلوم [b]	177	$kJ\,m^{-2}$	ISO 180
DTUL 66psi، المعالج حرارياً	163	^{o}C	ASTM D648
الممانعة النوعية السطحيّة	8.0×10^{13}	Ω	ASTM D257
الممانعة النوعية الحجميّة	1.2×10^{16}	$\Omega\,cm$	ASTM D257
مقاومة العزل الكهربائي	16.1	$kV\,mm^{-1}$	ASTM D149
ثابت العزل الكهربائي	3.3		ASTM D150

[a] Slovay Advanced Polymers

[b] $23^{o}C$

تتأثر الاستقرارية إزاء الأكسدة الحراريّة تأثّراً ملحوظاً بتركيز الزمر النهائيّة الكربوكسيليّة والأساسيّة معاً[41]. تبدأ زمر الحمض الكربوكسيلي التفكّك المتجانس لمركّب 6-هيدروبيروكسي-6-هكسان لاكتام. فتتكوّن جذور ألكوكسيل وجذور هيدروكسيل كجذور مرحليّة وسطيّة. وأخيراً يتكوّن أحادي الأميد من حمض الأديبيك. وتتأكسد بالأسلوب نفسه

بوليميرات PA ذات زمر الكربوكسيليك النهائيّة. يزداد معدّل الأكسدة بازدياد المحتوى من زمر الكربوكسيليك [42].

يُلاحظ تألّق كيميائي أثناء التفكّك الحراري المؤكسِد لبوليميرات PA التي جرى تثبيتها بمضادات أكسدة مثل الفينولات والأمينات العطريّة الثانويّة، وجذور النيتروكسي المُعاقة [43]. يرجع هذا الأثر إلى تفاعلات تثبيط الأكسدة والإرجاع.

3.3.12. الخواص الكيميائيّة

يُظهر PPA مُقاومة كيميائيّة جيّدة. وجرت الإشارة على وجه الخصوص، إلى مُقاومة عوامل نزع الكلس مثل حمض الأميدوسلفونيك وللزيوت الساخنة، ولحمض البطّاريات، ولموائع الكوابح [44].

4.12. الإضافات الخاصّة

الإضافات المعتادة للأنواع المستعملة في القولبة هي المُثبّتات ومضادّات الأكسدة، وعوامل مقاومة اللهب، وعوامل مضادّة للتفكّك الحراري، والتفكّك بالضوء فوق البنفسجي، والمزلّقات، وعوامل تحرير القوالب، والملوّنات، والأصبغة، والملدّنات. يُلخّص الجدول (12-5) بعض هذه الإضافات.

1.4.12. المواد المالئة

عند تكديس الألياف الزجاجيّة ضمن البولي أميد بمحتوى عالٍ، يمكن لعمليّة تغطية المُنتج المقولب أن تصبح مُشكلة. يُبدي الوُوْلاستونيت (Wollastonite) خواصّ أفضل فيما يخص هذا الأمر [46]. الوولاستونيت هو فلزٌ أبيض اللون مكوّن أساساً من ميتاسيليكات الكالسيوم. وهو يُستعمل استعمالاً شائعاً بصفته مادّة مالئة غير عضويّة للبوليميرات المتلدّنة حرارياً للقولبة. تُعالَج ألياف الوولاستونيت بالسيلان معالجة سطحيّة باستعمال γ-أمينوبروبيل ثلاثي إيثوكسي سيلان أو γ-غليسيديل بروبيل ميثوكسي سيلان.

الجدول (12-5): إضافات لأنواع القولبة [26]

الإضافة	الاستعمال
فينولات معاقة فراغياً	مضاد أكسدة
هاليدات نحاسيّة	مضاد أكسدة
مركّبات الريزورسينول	مثبّت إزاء الأشعة فوق البنفسجيّة
مركّبات الساليسيلات	مثبّت إزاء الأشعة فوق البنفسجيّة
مركّبات البنزوتريازول	مثبّت إزاء الأشعة فوق البنفسجيّة
مركّبات البنزوفينون	مثبّت إزاء الأشعة فوق البنفسجيّة
كحول ستياريل	عامل تحرير القوالب
مشتقات حمض ستياريك	عامل تحرير القوالب
مركّبات N- ألكيل ستيارأميد	عامل تحرير القوالب
المطاطيات	مُعدّل صدم
ألياف زجاجيّة	مادّة مالئة ومقوية
وولاستونيت	مادّة مالئة ومقوية
بولي (ثنائي برومو ستيرين)	مبطّئ لهب

2.4.12. مضادات الأكسدة

ينبغي تشغيل بوليميرات PPA عند درجات حرارة أعلى من تلك التي توافق بوليميرات PA الأليفاتيّة. ويمكن أن تكون درجة حرارة التشغيل قريبة من درجة حرارة التفكّك. لهذا السبب، لا بُدّ من التثبيت قبل إجراء عمليات قولبة مثل هذه المواد [47,36]. وأثناء عمليات قولبة مطوّلة تتكوّن مع الزمن توضّعات تشكّل ترسّبات صلبة عسيرة. وعندما لا تتمكّن الغازات الحارّة ونواتج التفكّك الثانويّة من التحرّر، يحدث انضغاط كظوم في منطقة التغذية النهائيّة. ومن ثَم ترتفع درجة حرارة القالب أبعد من ذلك، مما قد يُسبّب تكربن الراتنج واسوداده. وأخيراً يجب إيقاف عمليّة القولبة، وينبغي تنظيف الجهاز. وفي أسوأ الحالات، قد نضطر إلى إعادة طلاء حجرة القولبة أوغير ذلك من عمليات التجديد المُكلفة، بسبب تكون الترسبات العسيرة.

تحتوي بوليميرات PPA على كسارة أليفاتيّة وكسارة عطريّة في آن معاً، ويُتوقّع أن تكون المعارف الأساسيّة حول بوليميرات PA الأليفاتيّة البحتة صالحة في حالة بوليميرات

PA العطريّة جزئياً. يُلخّص الجدول (12-6) مضادّات الأكسدة، ونجد في الشكل (12-4) بنية IRGAFOS® 12.

الجدول (12-6): مضادّات الأكسدة في حالة بولي (فتال أميد)

مضاد الأكسدة	المراجع
مضاد أكسدة فينولي	
بنتا إيريثريتيل -تتراكيس [3-(3،5-ثنائي -ترت -بوتيل -4- هيدروكسي فينيل)بروبيونات]	46
N،N′-سداسي ميثيلين بيس (3،5-ثنائي -ترت -بوتيل -4- هيدروكسي هيدروسين أميد)	46
مضاد أكسدة فوسفوري مساعد	
2-[[2،4،8،10-تتراكيس (1،1-ثنائي ميثيل إيثيل)ثنائي بنزو [d،f][1،3،2]ثنائي أوكسا فوسفيبين -6- إيل]أوكسي]-N،N-بيس [2-[[2،4،8،10-تتراكيس (1،1-ثنائي ميثيل إيثيل)ثنائي بنزو [d،f][1،3،2]ثنائي أوكسا فوسفيبين -6-إيل]أوكسي]- إيثيل] إيثان أمين (IRGAFOS® 12)	46
مضاد أكسدة كبريتي مساعد	
2،2-ثيو ثنائي إيثيلين بيس [3-(3،5-ثنائي -ترت -بوتيل -4- هيدروكسي فينيل)بروبيونات]	46
تتراكيس [ميثيلين -3-(دوديسيل ثيو)بروبيونات]ميثان	46

في حالة بوليميرات PA الأليفاتيّة، يمكن تحقيق الاستقرار الحراري القصير الأمد الذي نحتاجه في معظم إجرائيات التشغيل، بإقحام مضاد أكسدة فينولي مُعاق مثل ثنائي-ترت-بوتيل كريزول [36]. إن مضادات الأكسدة الأوّليّة المؤسّسة على أمينات عطريّة ثانويّة هي مُثبّتات فعّالة لتفاعلات أكسدة PA 6. ويمكن زيادة الفعاليّة أكثر من ذلك بالتجميع مع مضاد أكسدة فوسفيتيّ. وبالمقابل، فإنّ مضادات الأكسدة الأوّليّة المؤسّسة على الفينول ليست فعّالة في أكسدة PA 6 [48].

من الواضح أنه في صهارة PA تمرّ الفينولات بتفاعلات، ونواتج التفاعل لا تكون قادرة على التفاعل مع جذر بيروكسي الأميد. ومن ناحية أخرى، فإن مضادات الأكسدة من نوع المثبتات الضوئيّة ذات الأمين المُعاق توقف تفاعل أكسدة PA 6 بعد فترة تحريض.

أثناء فترة التحريض تجري أكسدتها إلى شكل N-أوكسيل الذي هو أساساً الشكل التفاعلي مع جذر بيروكسي الأميد[48].

الشكل (4-12): بنية IRGAFOS® 12

لقد جرى استعمال تشتّتات من فتالات نحاسيّة صلبة ويوديد البوتاسيوم بمقدار 60 ppm نحاس لتثبيت PA 66 وبوليميرات مشتركة تحتوي على كِسَر HMD وIPA.

ولكنّ مركّبات النحاس هي أيضاً عوامل إزالة الكربوكسيل من الأحماض العطريّة. وإضافة مثل هذه المثبّتات بهدف تثبيط أكسدة الجزء الأليفاتي من البولي أميد يمكن أن يُعزّز التفكّك الحراري للجزء العطري من البوليمير. يمكن تحسين الاستقرار الحراري للجزء العطري عن طريق التحكّم بالتوازن في الزمر النهائيّة بإدخال زمر تغطية النهايات لخفض عدد زمر الحمض والأمين النهائيّة عند استعمال مُثبّت حراري مؤكسِد على قاعدة النحاس.

يمكن تحقيق تغطية النهايات بإدخال زمر أسيتاميد نهائيّة. فينخفض عدد زمر الحمض النهائيّة انخفاضاً مناسباً باستعمال فائض ستوكيومتري من ثنائي الأمين. يجري تثبيت

بوليميرات PA المُحسّنة لتحمل درجات الحرارة العالية، مثل بوليميرات PA العطريّة جزئياً، التي تحتوي كميّات قليلة من زمر حمض كربوكسيليك النهائيّة، باستعمال عوامل تثبيت مثل يوديد النحاس أو بروميد النحاس بصفتهما إضافات تثبيت حراري. تُبدي بوليميرات PA هذه استقراراً مُحسّناً إزاء الأكسدة الحرارية[36]. يبيّن الجدول (12-7) الاستقرار الحراري للبوليميرات المشتركة من فتال أميد-كابرولاكتام مع كميّات مختلفة من الزمر النهائيّة ومُثبّت نحاسي. لقد جرت المحافظة على قيم اللزوجة الجوهريّة والوزن الجزيئي ومقاومة الشد عند البدء للعيّنات متقاربة في سلسلة التجارب. جرى تحديد اللزوجة الجوهريّة بحلّ العينات في مزيج فينول : رباعي كلورو إيثان بنسبة 60:40 عند درجات حرارة مرتفعة وبتركيز قدره 0.1g لكل 25ml، ثُمّ قياس أزمنة الانسياب باستعمال مقياس لزوجة من نوع Cannon Ubbelohde عند درجة حرارة قدرها $30^{o}C$. ولقد اتفق بحث مستقلٌّ لاحق على أنه يمكن لمثبّت نحاسي أنّ يُحسّن فعلاً الاستقرار الطويل الأمد للتركيبة.

الجدول (12-8): الاستقرار الحراري للبوليميرات المشتركة من فتال أميد-كابرولاكتام[36]

الزمن بالساعات لفقدان 50% في الشد		مقاومة الشد في البدء	اللزوجة الجوهريّة	الزمر النهائيّة		
				NH_2	COOH	
$210^{o}C$	$220^{o}C$	k psi	$dl\,g^{-1}$	$\mu eq\,g^{-1}$	$\mu eq\,g^{-1}$	Cu ppm
1125	960	30.8	0.89	46	56	250
1635	1120	30.9	0.89	62	34	196
1565	1340	30.7	0.92	71	18	246
2090	1570	29.6	0.84	100	2	231
1075	840	31.7	0.93	39	54	121
1265	935	32.4	0.94	60	20	113
1480	1175	30.0	0.92	67	22	127
1620	1330	31.2	0.90	98	0	110
800	685	29.5	0.89	60	46	2
935	735	28.9	0.89	65	40	1

إلاّ أنّ تكوّن نواتج ثانويّة مسبّبة لانسداد فتحات القوالب يزداد أيضاً ازدياداً ملموساً، مما يؤدي إلى انسداد سريع للفتحات[47] . وفي الحقيقة، لا تُظهر التركيبات التي لا تحتوي على مُثبّتات نحاسيّة انسداداً سريعاً. ولمنع تكوّن النواتج الجانبيّة المسبّبة لانسداد الفتحات ينبغي إضافة فينولات مُعاقة عالية الوزن الجزيئي وقليلة التطاير، مركّبات أريل أمين ثانويّة إلى جانب المُثبّتات النحاسيّة. تُبدي هذه الصياغات، إضافة إلى الاستقرار الحراري، خواص قولبة بالحقن مُحسّنة.

3.4.12. مُعدّلات الصدم

لقد كان تعديل الصدم لبوليمرات PA الأليفاتية معروفاً منذ زمن بعيد. مُعدّلات الصدم في حالة PPA هي بوليميرات الأكريليك المكوّنة من الإيثيلين و n-بوتيل أكريلات وحمض الأكريليك وأنهيدريد الماليك. كما إنّ مطاطيات الإيثيلين بروبيلين المطعّمة بأنهيدريد الماليك تمثّل أنواعاً أخرّى من مُعدّلات الصدم[26] .

4.4.12. مُبطّئات اللهب

عندما يُستعمل بوليميرٌ من PA في تطبيقات تتطلّب خصائص انطفاء ذاتي وخواص تبطيء اللهب، يكون من الضروري اللجوء إلى إضافة مُبطّئ لهب. يمكن على نطاق واسع تكييف صياغات تبطيء اللهب المعروفة في مجال بوليميرات البولي (إستر) للاستعمال في حالة بوليمرات PA. يمكن استعمال البولي (ستيرين) المُبَرَوَم مجتمعاً مع مركّب أنتيمون مثل أنتيمونات الصوديوم[45]. يتحسّن الأداء عند إضافة كميّات ضئيلة من أوكسيد الكالسيوم. إنّ الاستقرار الحراري لهذه التركيبات أفضل بكثير مقارنة بالتشكيلات الحاوية أوكسيد المغنزيوم أو أوكسيد التوتياء.

تُعتبر تركيبات تبطيء اللهب مفيدة بوجه خاصّ في حالة التطبيقات الإلكترونيّة[49] . تمتلك المركّبات الهالوجينيّة سيّئةَ كونها تُحرّر عند تعرّضها للاحتراق منتجاتِ تفكّكٍ عالية السميّة ومسببةً شديدةً للتأكّل مثل كلور الهيدروجين وبروم الهيدروجين. ولتجنّب المساوئ المقترنة بالمركّبات الهالوجينيّة، هناك توجّه نحو استعمال مبطّئات لهب خالية من الهالوجينات. إنّ مبطّئات اللهب الخالية من الهالوجين المستعملة في حالة PA العطري

جزئياً هي مركّبات البولي (فوسفونات) [50]. تُحافظ بوليميرات PA الشفافة على شفافيّتها. يجب إضافة البولي (فوسفونات) بكميّات حوالى 8–15 في المئة.

يمكن دمج كِسَر أوكسيد ثلاثي أريل فوسفين مباشرة في السلسلة الرئيسيّة لبوليمير PA [10]. تُحسّن الزمرة القطبيّة انحلاليّة بوليميرات PA وتُعطيها خواص تبطيء اللهب.

5.12. تطبيقات

تجد بوليميرات PA العطريّة جزئياً قبولاً واسعاً للاستعمال في التطبيقات التي يمكن أن يصادَف فيها درجات حرارة عالية، وبيئات قاسية. تشمل هذه التطبيقات وصلات [45] للتجهيزات الكهربائيّة أو الإلكترونيّة، وتطبيقات في صناعة السيارات، وطلاءات، وأدوات الطبخ، وأدوات العناية بالحدائق، وأدوات الطاقة، والتجهيزات الطبيّة.

يتيح الاستقرار الحراري لبعض أنواع PPA سيرورات لحام تحت شروط خالية من الرصاص في التطبيقات الإلكترونيّة [51].

1.5.12. الأنواع الشفّافة

لقد جرى اقتراح قاعدة تجريبيّة تتنبّأ ما إذا كان بوليمير أميد مشترك متبلّراً أو لامتبلّراً. تعتمد هذه القاعدة على مساهمات البنى الفراغيّة الكيميائية للمونوميرات المكوِّنة، في البنية الكليّة للسلسلة البوليميريّة [52]. فقد تبيّن أنّ بوليميرات PA ذات نقاط الانصهار المرتفعة تكون بلّوريّة إذا كان ما نسبته أكثر من 80 في المئة من الوحدات المونوميريّة متناظراً. لذلك فإنّ انعدام التناظر يُحبّذ البوليميرات اللامتبلّرة.

يرتبط التبلّر بالخواص البصريّة للبوليمبر. وعموماً تكون بوليميرات PA البلّوريّة غير شفّافة. وإذا رغبنا ببوليمير PA شفافٍ فينبغي أن يكون لامتبلّراً وليس بلّورياً. يمكن تحديد مدى التبلّر بملاحظة نقطة انصهار البوليمير. يُستدلّ على الطبيعة اللامتبلّرة بعدم وجود نقطة انصهار.

تمتلك بوليميرات PPA اللامتبلّرة المؤسّسة على قاعدة IPA وHMD باستقرارٍ بُعدي منخفض عند درجات الحرارة العالية. وللتغلّب على هذه السيّئة جرى اقتراح إجراء استعاضة جزئية لـــ HMD بمزيج إيزوميري من 2،2،4-ثلاثي ميثيل هكزا ميثيلين ثنائي

الأمين و 2،4،4-ثلاثي ميثيل هكزا ميثيلين ثنائي الأمين بالترتيب. إنّ بوليميرات PA المكوّنة من حمض الأديبيك و TPA و 4،4-ثنائي ميثيل -1،7- هيبتان ثنائي الأمين شفّافة [15].

إضافة إلى ما سبق فإنّ 2-ميثيل خماسي ميثيلين ثنائي الأمين و 2-إيثيل رباعي ميثيلين ثنائي الأمين و 3،3′-ثنائي ميثيل -4،4′-ثنائي أمينو ثنائي سيكلو هكسيل ميثان هي ثنائيات أمين لبوليميرات PA الشفافة. كما إنّ جمع MXDA و IPA يؤدي إلى أنواع شفافة.

يبيّن الجدول (12-8) درجات حرارة الانتقال الزجاجي لبعض بوليميرات PA العطريّة جزئياً اللامتبلّرة. إنّ زيادة نسبة نيوبنتيل ثنائي الأمين (NPDA) في التركيبة البوليميريّة تؤدي إلى زيادة درجة حرارة الانتقال الزجاجي. ولكن إذا استُعمِل فقط HMD بقية درجة حرارة الانتقال الزجاجي منخفضة.

الجدول (12-8): درجات حرارة الانتقال الزجاجي لبعض بوليميرات PA العطريّة جزئياً [15]

التركيبة	T_g\[°C]
TPA/IPA(40/60)-HMD40/60	127
TPA/IPA(40/60)-NPDA/HMD(50/50)	147
IPA NPDA	184
TPA-NPDA	188
TPA/IPA(60/40)-NPDA	190
2،6- حمض نافتالين كربوكسيليك-NPDA	213

2.5.12. تركيبات للحام

عند إنتاج قطع مقولبة سميكة الجدران مفرّغة، أو قطع ذات أشكال فيها مقاطع سميكة الجدران وأخرى رقيقتها تجري قولبة هذه القطع في جزأين. في النهاية يجري وصل هذه القطع باللحام. بدلاً من ذلك يمكن وضع هاتين القطعتين في قالب آخر بحيث تواجهان بعضهما البعض على طول الخطّ الفاصل، ثُمّ يُحقن راتنج مصهور على طرفي الوجهين المتقابلين لوصل الأجزاء. تسمّى هذه التقنيّة باسم القولبة بالإقحام، أو القولبة بالتداخل [33].
تشمل طرائق أخرى للحام ما يلي [32]:

1. اللحام بالحقن،

2. اللحام بالاهتزاز،
3. اللحام بالأمواج فوق السطحيّة،
4. اللحام الدوّامي،
5. اللحام بالصفيحة الساخنة،
6. اللحام بالشعاع الحراري،
7. اللحام بالليزر،
8. اللحام بالتسخين بالتحريض عالي التواتر.

تُظهر بوليميرات PA التامّة التبلّر مقاومة لحام غير مرضية. لذلك لا يمكن استعمال هذه المواد لقطع تتطلّب مقاومة لحام عالية. وبهدف تحسين مقاومة اللحام، ينبغي أن تحتوي التركيبات في آن معاً على بوليميرات PA عطريّة جزئياً متبلّرة ولا متبلّرة [33,32].

تتحسّن مقاومة اللحام في طرائق اللحام المتنوّعة عن طريق إضافة كميّات صغيرة، حوالى 3 في المئة من PA عطريّ جزئياً لا متبلّر إلى أنواع PA المتبلّرة [32]. يمكن تشكيل التركيبة الراتنجيّة بخلط كريات الراتنج الموافقة، ومزج صهارتها في مرحلة الحصول على المنتج النهائي، أو بمزج الصهارة مزجاً مسبقاً في باثق وحيد المحور أو اثناني المحور قبل إخضاعها للقولبة. يمكن استعمال التركيبة الراتنجيّة في القولبة بالبثق، أو القولبة بالحقن.

على سبيل المثال، يجري مسبقاً مزج 97 في المئة من PA 6 مع 3 في المئة من PA 6I/6T مزجاً منتظماً ويُعجن المزيج وتحضّر كريّات من تركيبة PA الراتنجيّة. وقبل أي استعمال لاحق أو تفحّص للخواص يجري تجفيف الكريات مدّة 24 ساعة تحت ضغط منخفض عند $110^{o}C$ [32].

3.5.12. السلع المطليّة كهربائياً

تحتوي المركبات ذات المحركات عدداً محسوساً من القطع المطليّة بالكروم إمّا لأغراض تزينيّة أو لأغراض وظيفيّة. يتحسّن المظهر العامّ للعربة تحسناً ملموساً بسطوح الكروم العالية الانعكاسيّة هذه.

ولكن عناصر الزينة تؤدي أيضاً غرضاً وظيفيّاً في أنّها تساعد في امتصاص الصدمات عند حدوث تصادم أو عند تلقّي العربة بعض الحجارة أو الأنقاض المتطايرة من الطريق. وبناءً عليه يجب أن يتحمّل المعدن، المطلي على عنصر الزينة، الاصطدام بدون أن يتشظّى أو ينكسر أو يتقشّر.

تقليدياً كانت عناصر الزينة في السيارات تُصنع من المعادن، ولكن تُعتبر القطع المصنوعة من اللدائن المطليّة بالمعدن بدائل مهمّة من النواحي الاقتصاديّة، لأنها تخفض وزن المركبة، وتمتلك مرونة في التصميم أكثر من المعادن. كما يمكن تحقيق وفر محسوس عند تكوين القطع من اللدائن مقارنة بالقطع المعدنيّة.

هناك تنوع واسع من اللّدائن المطليّة المعروفة، مثل الأكريلو نيتريل-يوتاديين-ستيرين (ABS)، وپولي (كربونات) (PC). لقد جرى طلاء ABS للحصول على قطع تزيينيّة مثل محيط المصابيح الرأسيّة، وأنابيب المياه، والعتاد البحري. ولقد جرى استعمال PC بصفته الركيزة للمقابض المطليّة لأبواب السيّارات. تُعتبر راتنجات PPA مهمّة لتطبيقات درجات الحرارة العالية.

تمكن مَعْدَنَة القطع المكوّنة من راتنجات PPA المملوءَة بالفلزات باستعمال تقنيات الطلي الكهربائي واللاكهربائي[53]. تمكن مَعْدَنَة بعض تشكيلات PPA الخاصّة بتقنيات الطلي اللاكهربائي المطوّرة للاستعمال مع راتنجات ABS. تتألّف هذه التقنيات مما يلي :

1. التخريش بمحلول حمضٍ كروميّ-حمض الكبريت،
2. معالجة السطح المنمّش بمحلول مُعدّل،
3. محلول مُحفّز من محلول ملحِ معدنٍ نبيل،
4. محلول حمضي مُسرّع،
5. محلول طلاء لا كهربائي.

إلا أنه في حالة بوليميرات PPA يُلاحظ التصاق سيّئ للمعدن. ومن الصعب جدّاً طلي راتنجات PPA غير المملوءة المعدّلة للصدم. ولقد جرى اقتراح طرائق متنوّعة لتحسين الالتصاق بين الطلاء المعدني والركيزة اللدائنيّة، مثل التهيئة ما قبل التخريش[54]. ولكنّ هذه الطرائق ليست واعدة في حالة PPA.

الجدول (12-9): مقاومة التقشير تبعاً لتركيز الكروم الثلاثي التكافؤ ودرجة حرارة الغسل[53]

تركيز الكروم ثلاثي التكافؤ $[g\ l^{-1}]\backslash$	مقاومة التقشير $[N]\backslash$
27	0
32	0
45	19.7 – 9.8
52	53.4 – 35.6
درجة حرارة غسل التخريش $[^{o}C]\backslash$	**مقاومة التقشير $[N]\backslash$**
54	5.8
39	20.9
33	30.7

لقد جرى تطوير سيرورة للطلي الكهربائي لراتنج PPA المعدّل بمطّاط مونومير الإيثيلين بروبيلين ديئن، ومطّاط الإيثيلين-بروبيلين، ومطاط الستيرين-بوتاديئن. ويُستعمل حمض الكروم بصفته محلول تخريش. ولكن وُجِدَ أنّ تركيز Cr^{3+} مهمٌ جداً لنجاح هذه الطريقة[53]. يقع تركيز Cr^{3+} في المجال $55-50\,g\,l^{-1}$. تؤدي تراكيز منخفضة من Cr^{3+} إلى التصاق سيّئ للطلاء المعدني النهائي، في حين يمكن أن تُسبّب التراكيز المرتفعة من Cr^{3+} نُفاخات في الطلاء المعدني. يبيّن الجدول (12-9) تأثير موسطات السيرورة على مقاومة التقشير.

4.5.12. لواصق الصهارة الحارّة

تُستعمل لواصق الصهارة الحارة المؤسّسة على قاعدة بوليميرات الأميد المشتركة الأليفاتيّة في حقل صناعة النسيج. درجات حرارة الانصهار المرغوبة هي حوالى $130-80^{o}C$. يجري التحكّم بهذه الخواص من خلال التركيبة الخاصّة للمونوميرات. يجري اصطناع بوليميرات الأميد المشتركة الإحصائيّة المناسبة كلواصق صهارة ساخنة عن طريق البلمرة بالتكاثف مع حلمهة للمركّبات المونوميريّة المنفردة.

يمكن الحصول على تمديد للزمن المفتوح (open time) عن طريق استعمال ثنائي أمين إضافي إلى جانب HMD. يمكن الحصول على منتجات ذات خواص لصق أطول

عمراً عن طريق إقحام كميات صغيرة من البيبيرازين أو 2-ميثيل-1،5-ثنائي أمينو بنتان في البوليمير. ويبدو أنّه إذا أضيف البيبيرازين كان المفعول أكثر قوّة بقليل[55].

الجدول (12-10): مقاومة تركيباتٍ للواصق الصهارة الحارّة[55]

التغذية المونوميريّة	% نسبة موليّة					
كابرو لاكتام	30	25	27	30	30	40
لورولاكتام	40	50	40	50	40	40
حمض الأديبيك	10	–	3	–	–	20
حمض الأزيلايك	10	–	11	–	15	–
حمض السيباسيك	10	19	10	–	15	–
ثنائي حمض دوديكان	–	–	–	20	–	–
حمض ترفتاليك	–	6	9	–	–	–
HMD	25	20	25	–	–	20
بيبيرازين	5	–	–	20	–	–
2-ميثيل بنتان ثنائي الأمين	–	5	8	–	30	–
RV $[dl\,g^{-1}]$[a]	1.37	1.36	1.34	1.41	1.38	1.35
نقطة الانصهار [°C]	104	100	79	113	109	121

[a] RV اللزوجة النسبيّة : 0.5 في المئة في m-كريزول

يبيِّن الجدول (12-10) أمثلة على تركيباتٍ للواصق الصهارة الحارّة ودرجات حرارة انصهارها الموافقة. يجب الحديث عن هذه المواد باسم بوليميرات PA العطريّة جزئيّاً، ولكن مع محتوى منخفض من الوحدات العطريّة. وحتّى مع وجود مركِّبات من أحماض عطريّة يمكن الحصول على تركيبات ذات درجات انصهار منخفضة. ولكن لا يمكن أن تزيد نسبة ثنائيات الحمض العطريّة على نسبة موليّة قدرها 10 في المئة. ينتج من أي زيادة على هذه النسبة من المحتوى من الأحماض العطريّة مواد ذات درجة انتقال زجاجي أعلى مرتفعة. لا يمكن لهذه المنتجات أن تتبلّر بعد ذلك وتبقى تامّة اللاتبلّر. إنّ هذه المواد بمعظمها غير مناسبة لتكون لواصق صهارة حارّة، لأنها تُظهر مقاومة سيّئة للغسيل وللتنظيف الجاف.

6.12. الموردّون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (12-11) الموردين العلامات التجاريّة. ويبيّن الجدول (12-12) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (12-11): أمثلة على بوليميرات پولي (فتال أميد) المتوفرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتج
Amodel®	Slovay Advanced Polymers
Balpound™	Shikoku Chemicals Corp.
Grivory™	Ems-Grivory
Laramid®	Lati SpA
Zytel® HTN PPA	DuPont

7.12. الأمان

تُصنّف مُعظم ثنائيات الحمض المستعملة كمونوميرات كمواد مهيّجة للعيون والجلد والجهاز التنفّسي. إنّ ثنائيات الأمين أكثر سميّة من ثنائيات الحمض، وأكثر من ذلك فهي تسبب التأكّل ويمكن أن تسبب حروق. عموماً، يجب ألاّ يكون هناك تماس، أثناء التصنيع، مع المونوميرات، ولا حتّى عند استعمال التشغيل التفاعلي للأوليغوميرات. ولقد جرت الإشارة إلى مساحيق بعض أنواع PA على أنها مهيّجة. ويجب أخذ نصيحة المُصنّع بشأن أيّة معلومات إضافيّة.

في إحدى منشآت بلمرة PPA، سببت بعض الأجزاء غير المتفاعلة المتبقية في وعاء التفاعل بتكوّن ضغط مرتفع. وأثناء صيانة لاحقة تسرّبت الغازات بطريقة أشبه بالانفجار [56].

8.12. الأثر البيئي وإعادة التدوير

يمكن استعمال الإسترات البوليميريّة أو الأوليغوميريّة أو المونوميريّة من أحماض ثنائي الكربوكسيليك العطريّة، أياً كان مصدرها، حتّى ولو كانت نفايات بوليستريّة، بصفتها مواد أوّلية لتصنيع PPA [24]. تساهم الطريقة في حل مسألة إعادة التدوير المتعلّقة ببوليميرات پولي (إستر) بوجه عام. لقد جرى وصف السيرورة بالتفصيل في الفقرة 6.2.12.

الجدول (12-12): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
Admer® L2100 پولي (إيثيلين) مطعّم بمقدار 0.1 في المئة أنهيدريد المالييك [16]	Mitsui Petrochemical Corp.
Admer® پولي (إيثيلين) أو پولي (بروبيلين) مطعّم بأنهيدريد المالييك، راتنجات لاصقة [16]	Mitsui Petrochemical Corp.
Amodel® (Series) پولي (فتال أميد) [45,29,28]	Amoco
Amodel® 1000 پولي (فتال أميد) [36,9]	Amoco
Amodel® A 1000 تِرْبوليمير سداسي ميثيلين ترفتالاميد إيزوفتالاميد أديباميد [29]	Amoco
Amodel® AF 1113 بوليمير أميد مشترك عطري 6.T\6.I\6.6 4 [49]	Amoco
Amodel® AF 4133 بوليمير أميد مشترك عطري 6.T5 \6.6 [49]	Amoco
Amodel® X 4000 تِرْبوليمير سداسي ميثيلين ترفتالاميد إيزوفتالاميد أديباميد 35\65 [9]	Amoco
Arlene® CH 230 PA 6.6/6.T 5 [56]	Mitsui
Arlene® پولي (فتال أميد) [45]	Mitsui
Arnitel® پولي (إستر) مطاطي [16]	Akzo
Carbowax® (Series) پولي (غليكول أوكسيد إيثيلين) (PEG) [14]	Union Carbide Corp.
Denka® SMI بوليمير مشترك ستيرين ماليد إيميد [49]	Denki Ragaku Kogyo
Exxelor® PO 1015 پولي (بروبيلين) مطعّم بمقدار 0.3 في المئة أنهيدريد المالييك [28,16]	Exxon
Exxelor® VA 1801 مطاط إيثيلين بروبيلين مطعّم بمقدار 0.6 في المئة أنهيدريد المالييك [47,29,9]	Exxon

الجدول (12-12): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
Exxelor® VA 1803 مطاط إيثيلين بروبيلين مطعّم بمقدار 0.4% أنهيدريد الماليك [26,16]	Exxon
Grivory® HTV-4X2VO 6.6/6.T [49]	Ems
Grivory® HTVS-3X2VO 6.6/6.T 7 [49]	Ems
Hytrel® پولي (إستر) مطاطي [16]	DuPont
Kraton® بوليمير مشترك كتلي التعاقب ستيريني [47,29,9]	Shell
Lucalen® A 3710 MX بوليمير مشترك من LDPE و 7% حمض أكريليك [16]	BASF AG
Lupolen® (Series) پولي (إيثيلين) [16]	BASF AG
Naugard® 445 4،4'ثنائي (α،α-ثنائي ميثيل -بنزيل)ثنائي فينيل أمين [47]	Uniroyal Chemical Co.
Novolen® 1100 پولي (بروبيلين) إيزوتاكتي [16]	BASF AG
Novolen® 2500 HX بروبيلين\إيثيلين بوليمير مشترك كتلي التعاقب، 10% إيثيلين [16]	BASF AG
Novolen® 3200 HX بروبيلين\إيثيلين بوليمير مشترك كتلي التعاقب ، 2.5% إيثيلين [16]	BASF AG
PDBS® 80 پولي (ثنائي برومو ستيرين) [49]	Great Lakes Chemicals Corp.
Primacor® 1410 XT إيثيلين حمض أكريليك، بوليمير مشترك مع 10% حمض أكريليك [9]	Dow
Pyrocheck® 68 PB پولي (ستيرين) مُبروَم [49,45]	Ferro Corp.
Rilsan® B MNO PA12 [49]	Elf Atochem
Selar® PA 3426 PA 6 T/I [15]	DuPont

الجدول (12-12): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
Stanyl® KS 200 PA 4.6 منخفض الوزن الجزيئي [49]	DSM
Stanyl® KS 300 PA 4.6 متوسط الوزن الجزيئي [49]	DSM
Surlyn® راتنج أيونوميري [9]	DuPont
Trogamid®T PA من حمض ترفتاليك و 2،2،4-ثلاثي ميثيل سداسي ميثيلين ثنائي أمين و 2،4،4-ثلاثي ميثيل سداسي ميثيلين ثنائي أمين [15]	Dynamit Nobel
Tuftec® (Series) بوليمير مشترك كتلي التعاقب ستيريني [31]	Ashi Chemical Industry
Udel® Polysulfone بولي (بيسفينول A سلفون) [54]	Solvay
Ultramid® (Series) بولي (أميد) [26, 25]	BASF AG
Victrex® PES (Series) بولي (آريل إيثر سلفون) [49]	Victrex PLC
Zytel® بولي (أميد) [9]	DuPont

المراجع

1. Standard specification for polyphthalamide (PPA) injection molding materials. ASTM Standard ASTM D5336-03, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

2. P. Schlack. Verfahren zur Herstellung hochpolymerer linearer Polyamide. DE Patent 929 151, assigned to Hoechst AG, 20 June 1955.

3. J. Preston. "Polyamides, Aromatic." In: H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, eds. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, 1988. vol. 11, pp. 381-409.

4. H. Reimann, G. Pipper, H.-P. Weiss, C. Plachetta, and E. M. Koch. Partly aromatic copolyamides of reduced triamine content. US Patent 5 298 595, assigned to BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE), 29 March 1994.

5. G. Bier, F. Blaschke, H. aus der Funten, and G. Schade. Transparent polyamides. US Patent 4 111 921, assigned to Dynamit Nobel Aktiengesellschaft (Troisdorf, DE), 5 September 1978.

6. G. Schade, N. Vollkommer, and H. Wemheuer. Method of preparing modified or unmodified poly-(alkylpentamethyleneterephthalamide). US Patent 4 163 101, assigned to Dynamit Nobel Aktiengesellschaft (Cologne, DE), 31 July 1979.

7. K. Amakawa and T. Shitara. Process for production of xylylenediamine and/or cyanobenzylamine. US Patent 7 119 230, assigned to Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. (Tokyo, JP), 10 October 2006.

8. J. D. Matlack, J. G. Villanueva, B. A. Newman, L. D. Lillwitz, M. L. Luetkens, Jr., and G. E. Schmidt. Polyamide having improved gas barrier properties from adipic acid, isophthalic acid and *m*-xylylene diamine. US Patent 5 175 238, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 29 December 1992.

9. R. A. Montag, G. A. Corbin, and D. W. Garrett. Polyphthalamide composition. US Patent 6 306 951, assigned to BP Corporation North America Inc. (Chicago, IL), 23 October 2001.

10. Y. Zhang, J. C. Tebby, and J. W. Wheeler. “Polyamides incorporating phosphine oxide groups: IV. Aromatic-aliphatic polymers.” *European Polymer Journal*: vol. 35, no. 2, February 1999, pp. 209–214.

11. M. Kosaka, Y. Muranaka, and K. Wakatsuru. Process for preparing aromatic polyamides. US Patent 6 133 406, assigned to Mitsui Chemicals, Inc. (Tokyo, JP), 17 October 2000.

12. J. A. Richardson, W. Poppe, B. A. Bolton, and E. E. Paschke. Polycondensation process with mean dispersion residence time. US Patent 4 831 108, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 16 May 1989.

13. W. Poppe, Y.-T. Chen, and E. E. Paschke. Crystalline copolyamide from terephthalic acid, isophthalic acid and C6. US Patent 4 617 342, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 14 October 1986.

14. H. Ng. Partially aromatic polyamides and a process for making them. US Patent 6 355 769, assigned to DuPont Canada, Inc. (Mississauga, CA), 12 March 2002.

15. E. E. Paschke, W. Poppe, and D. P. Sinclair. Amorphous polyamide from neopentyl diamine. US Patent 5 081 223, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 14 January 1992.

16. A. Gottschalk, H. Fisch, G. Pipper, and M. Weber. Polyamide/polyolefin blends. US Patent 5 883 186, assigned to BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE), 16 March 1999.

17. U. Presenz, S. Schmid, R. Hartmann, and H. R. Luck. Method for producing a polyamide compound. US Patent 6 881 477, assigned to EMS-Chemie AG (Domat/Ems, CH), 19 April 2005.

18. Y.-T. Chen. Composition comprising crystallizable polyamide from terephthalic acid, adipic acid, aliphatic diamine and *m*-xylylene diamine. US Patent 5 194 577, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 16 March 1993.

19. J. Willis-Papi and T. Mutel. Single-phase or multi-phase continuous polyamide polymerization processes. US Patent 6 759 505, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 6 July 2004.

20. J. A. Richardson, W. Poppe, B. A. Bolton, and E. E. Paschke. Polycondensation process with aerosol mist of aqueous solution of reactant salts. US Patent 4 603 193, assigned to Amoco Corporation (Chicago,IL), 29 July 1986.

21. K. Tanaka, H. Kurose, T. Shida, and M. Kikuchi. Production method of polyamide. US Patent 7 138 482, assigned to Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. (Tokyo, JP), 21 November 2006.

22. W. Nielinger, W. Alewelt, R. Binsack, L. Bottenbruch, and H.-J. Fullmann. Process for the preparation of copolyamide from adipic acid, terephthalic acid and hexamethylene diamine. US Patent 4 762 910, assigned to Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE), 9 August 1988.

23. A. W. Etchells, III and F. K. Mallon. Continuous process for the production of polyamides. US Patent 7 009 028, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 7 March 2006.

24. H. Wagner, J. Ensinger, and E. Krumpschmid. Method of producing partially aromatic copolyamides from aromatic dicarboxylic acid esters. US Patent 5 895 809, assigned to EMS-Polyloy GmbH (Gross-Umstadt, DE), 20 April 1999.

25. W. Goetz, C. Plachetta, U. Wolf, G. Blinne, and H. Reimann. Toughened partly aromatic copolyamides. US Patent 5 504 146, assigned to BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE), 2 April 1996.

26. H. Reimann, G. Pipper, H.-P. Weiss, C. Plachetta, E. M. Koch, G. Blinne, W. Goetz, and P. Steiert. Impact modifying rubber and partly aromatic copolyamides. US Patent 5 252 661, assigned to BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE), 12 October 1993.

27. R. G. Keske. "Polyphthalamides." In: J. C. Salamone, ed., *Concise Polymeric Materials Encyclopaedia*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1999, pp. 1264-1265.

28. G. T. Brooks, B. L. Joss, and C. L. Myers. Polypropylene-polyphthalamide blends. US Patent 5 283 284, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 1 February 1994.

29. G. P. Desio, R. A. Montag, and G. A. Corbin. Polyphthalamide blends. US Patent 5 436 294, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 25 July 1995.

30. A. Adedeji. High flow compositions of compatibilized poly(arylene ether) polyamide blends. US Patent 6 794 450, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 21 September 2004.

31. M. D. Elkovitch, J. R. Fishburn, and S.-P. Ting. Poly (arylene ether)/polyamide composition. US Patent 7 182 886, assigned to General Electric Company (Schenectady, NY), 27 February 2007.

32. K. Nakamura and A. Miyamoto. Polyamide resin composition showing excellent weld strength. US Patent 6 541 559, assigned to UBE Industries, Ltd. (Ube), 1 April 2003.

33. M. Nozaki and T. Kuroe. Polyamide composition for welding. US Patent Application 2004 0 087 735, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 6 May 2004.

34. L. Incarnato, P. Scarfato, G. M. Russo, L. Di Maio, P. Iannelli, and D. Acierno. "Preparation and characterization of new melt compounded copolyamide nanocomposites." *Polymer*: vol. 44, no. 16, July 2003, pp. 4625–4634.

35. L. Incarnato, P. Scarfato, L. Scatteia, and D. Acierno. "Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites." *Polymer*: vol. 45, no. 10, May 2004, pp. 3487–3496.

36. R. G. Keske. Partially aromatic polyamides having improved thermal stability. US Patent 5 962 628, assigned to BP Amoco Corporation (Chicago, IL), 5 October 1999.

37. N. Pini, C. Zaniboni, S. Busato, and P. Ermanni. "Perspectives for reactive molding of PPA as matrix for high-performance composite materials." *Journal of Thermoplastic Composite Materials*: vol. 19, 2006, pp. 207–216.

38. J. A. Loontjens, B. J. M. Plum, and P. M. M. Nossin. High-molecular polyamide. US Patent 6 750 316, assigned to DSM N.V. (Heerlen, NL), 15 June 2004.

39. IDES Integrated Design Engineering Systems. The Plastics Web®. IDES Inc. 209 Grand Avenue Laramie, WY 82070 USA [electronic] <http://www.ides.com/prospector>, 2006.

40. B. Lánská and J. Šebenda. "Thermo-oxidation of lactam polymers related to the conditions of their preparation by hydrolytic polymerization." *European Polymer Journal*: vol. 21, no. 10, 1985, pp. 891–894.

41. B. Lánská and J. Šebenda. "The effect of carboxylic and basic end-groups on the thermo-oxidation of hydrolytic polymers of lactams." *European Polymer Journal*: vol. 22, no. 3, 1986, pp. 199–202

42. B. Lánská. "Thermo-oxidation of lactam-based polyamides with carboxylic end-groups: Decomposition of 6-hydroperoxy-6- hexanelactam in the presence of carboxylic acids." *European Polymer Journal*: vol. 30, no. 2, February 1994, pp. 197–204.

43. B. Lánská, L. Matisová-Rychlá, and J. Rychlý. "Chemiluminescence of polyamides III. Luminescence accompanying thermooxidation of lactam-based polyamides stabilized by antioxidants." *Polymer Degradation and Stability*: vol. 72, no. 2, May 2001, pp. 249– 258.

44. R. Hagen. "Alternatives to high-performance plastics. Special properties of partially aromatic copolyamide." *Kunststoffe*: vol. 87, 1997, pp. 622–624 and 626.

45. M. G. Reichmann. Flame retardant high temperature polyphthalamides having improved thermal stability. US Patent 5 773 500, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 30 June 1998.

46. M. Nozaki, R. Koshida, T. Tasaka, and T. Ushida. Aromatic polyamide compositions for molding. US Patent 6 784 279, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 31 August 2004.

47. J. M. Hurley and B. H. Bersted. Method for reducing mold deposit formation during moldings of polyamide and composition therefor. US Patent 6 518 341, assigned to Solvay Advanced Polymers, LLC (Alpharetta, GA), 11 February 2003.

48. B. Lánská. "Stabilization of polyamides–I: The efficiency of antioxidants in polyamide 6." *Polymer Degradation and Stability*: vol. 53, no. 1, 1996, pp. 89–98.

49. H. G. J. Havenith, W. J. M. Sour, J. Tijssen, and R. M. Leeuwendal. High-melting polyamide composition for electronic applications. US Patent 6 441 072, assigned to DSM N.V. (Heerlen, NL), 27 August 2002.

50. W. Nielinger, H. Kauth, and H.-J. Fuellmann. Flame-resistant polyamides. DE Patent 3 613 490, assigned to Bayer AG (DE), 29 October 1987.

51. K. J. Steffner. "Lead-free soldering. High-temperature polyamides." *Kunststoffe*: vol. 95, 2005, pp. 195–198.

52. J. G. Dolden. "Structure-property relationships in amorphous polyamides." *Polymer*: vol. 17, no. 10, October 1976, pp. 875–892.

53. R. J. Timmer. Method for electroplating elastomer-modified polyphthalamide articles. US Patent 5 928 727, assigned to Lacks Industries, Inc. (Grand Rapids, MI), 27 July 1999.

54. L. P. Donovan, E. Maguire, and L. A. Kadison. Pre-etch conditioning of polysulfone and other polymers for electroless plating. US Patent 4 125 649, assigned to Crown City Plating (El Monte, CA), 14 November 1978.

55. G. Poessnecker, J. Spindler, and E. Kinkelin. Low-melting copolyamide and their use as hot-melt adhesives. US Patent 6 590 063, assigned to EMS-Chemie AG (Domat/EMS, CH), 8 July 2003.

56. N. N. Thermal decomposition incident. Investigation Report 2001-03-I-GA; NTIS number PB2002-107365, U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, National Technical Information Service, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, June 2002.

13

مركّبات الأراميد

الأراميد (Aramide) هي تسمية مختصرة يرجع أصلها إلى"پولي (أميد) عطري" من (Aromatic poly(amide)). لقد جرى وصف بوليميرات الپولي (أميد) (PA) العطريّة كلّياً في الستينيات من القرن الماضي[1-3]. ولقد كان الهدف من ألياف الأراميد أن يستعاض بها عن أحزمة الفولاذ في إطارات السيّارات. مركّبات الأراميد مُستعرضة في الأدبيات[4-7].

إلى جانب بوليميرات الپولي (أميد) العطريّة كلّياً، يُطلق وصف العطريّة على بوليميرات الپولي(أميد) إذا كانت إحدى المركِّبات التي تكوّنها عطريّة بطبيعتها[8]. تقع هذه الأنواع من بوليميرات الپولي(أميد) العطريّة جزئياً بين النايلون والأراميد. الفوائد الخاصّة ببوليميرات الپولي(أميد) العطريّة هي في كونها تتمتع بتقنيات بلمرة وتصنيع أسهل. لذلك إذا كانت خواص بوليميرات PA العطريّة جزئياً كافية لبعض التطبيقات الخاصّة فيمكن استعمالها بدلاً من بوليميرات PA العطريّة كلّياً. نتعامل مع بوليميرات PA العطريّة جزئياً تعاملاً هامشياً في هذا البحث، لقد جرى تلخيصها في بحث پولي(فتال أميد).

1.13. المونوميرات

يبين الجدول (13-1) المونوميرات في حالة پولي(أريل أميد). كما في حالة النايلون، تُستعمل المونوميرات كتجميعٍ لثنائيات الأمين وثنائيات الحمض، أو مشتقات من ثنائيات الحمض. يجري تفعيل زمر الحمض عند تحويلها إلى مركّبات كلوريد الحمض. يبيّن الشكل (13-1) أكثر مركّبات كلوريد ثنائي الحمض شيوعاً. ويبيّن الشكل (13-2) أكثر مركّبات ثنائي الأمين شيوعاً.

الجدول (13-1): مونوميرات في حالة بوليميرات بولي (أريل أميد)

ثنائيات الأمين	ملاحظات
1،4-فينيلين ثنائي الأمين	Kevlar®, Twaron®
1،3-فينيلين ثنائي الأمين	Nomex®
إيثر 3،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل	Technora®
إيثر 4،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل	أغشية [9]
ثنائيات الحمض	
كلوريد ترفتالويل	Kevlar®, Twaron®
كلوريد إيزوفتالويل	
كلوريد 2-كلورو ترفتالويل	أغشية [9]
1،4-بيس (4-كربوكسي فينوكسي) نفتالين	قابل للانحلال بمذيب عضوي [10]
2،6-بيس (4-كربوكسي فينوكسي) نفتالين	قابل للانحلال بمذيب عضوي [10]
5- أمينو -2-(4- أمينو فينوكسي)- بيريدين	قابل للانحلال بمذيب عضوي [11]
أنماط AB_2	
حمض 2،3-بيس (4- أمينو فينيل)- كينوكزالين -6-كربوكسيليك	بوليميرات فائقة التشعّب [12]
حمض 2،3-بيس (4- أمينو فينيل أوكسي فينيل)-كينوكزالين -6- كربوكسيليك	بوليميرات فائقة التشعّب [12]

الشكل (13-1): مركّبات كلوريد ثنائي الحمض

$H_2N-C_6H_4-NH_2$

3،1- فينيلين ثنائي الأمين

$H_2N-C_6H_4-NH_2$

4،1- فينيلين ثنائي الأمين

إيثر 3،4′- ثنائي أمينو ثنائي فينيل

إيثر 4،4′- ثنائي أمينو ثنائي فينيل

$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

6،1- ثنائي أمينو هكسان

$H_2N-(CH_2)_{10}-NH_2$

عشاري ميثيلين ثنائي أمين

الشكل (13-2): مركّبات ثنائي الأمين

تقبل بوليميرات PA العطريّة كلّياً المؤسسة على 1،4-بيس (4-كربوكسي فينوكسي) نفتالين أو 2،6-بيس (4-كربوكسي فينوكسي) نفتالين وثنائيات الأمين العطريّة الانحلال بيسر في تنوّع من المذيبات العطريّة مثل ثنائي ميثيل أسيتاميد و N-ميثيل-2-بيروليدون (NMP)[13,10]. يبيّن الشكل (13-3) مونوميرات ثنائي الحمض المؤسّسة على النفتالين. يمكن صبّ أغشية شفافة متينة وطيّعة من محاليل هذه البوليميرات.

يمثّل 5-أمينو-2-(4-أمينو فينوكسي)-بيريدين نوعاً آخر من ثنائيات الأمين المستعملة في بوليميرات PA العطرية كلياً والقابلة للانحلال في مذيبات عضويّة[11]. لا تتغيّر البنية الأساسيّة لبوليمير PA كثيراً. لاحظ أنّ 5-أمينو-2-(4-أمينو فينوكسي)-بيريدين يُشبه كثيراً إيثر 4،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل. من الواضح أنّه يكفي إدخال بعضٍ من عدم التناظر في الجزيئة لتحقيق قابليّة الانحلال. وبوجه أساسي، تبقى الخواص الحراريّة لمركّبات الأراميد الناتجة بدون تغيير.

لقد جرت الإشارة إلى بوليميرات مؤسّسة على أنواع AB_2 ليجري استعمالها إلى جانب بوليميرات البيس ماليميد، بهدف بدء الإنضاج[11]. يبيّن الشكل (13-4) المونوميرات في حالة بوليميرات پولي (أريل أميد) الفائقة التشعّب.

1،4- بيس (4- كربوكسي فينوكسي) نفتالين

2،6- بيس (4- كربوكسي فينوكسي) نفتالين

الشكل (13-3): مونوميرات ثنائيّة الحمض على أساس النفتالين [10]

حمض 2،3- بيس (4- أمينو فينيل)- كينوكزالين -6- كربوكسيليك

حمض 2،3- بيس (4- أمينو فينيل أوكسي فينيل)- كينوكزالين -6- كربوكسيليك

الشكل (13-4): مونوميرات في حالة بولي(أريل أميد) الفائقة التشعّب [11]

2.13. البلمرة والتصنيع

يجري تحضير البولي أميدات العطريّة باتباع أحد طريقين عامّين رئيسيين [12]:

1. تفاعل بلمرة بالتكاثف عبر كلوريد ثنائي حمض عطري وثنائي أمين،
2. تفاعل بلمرة بالتكاثف لحمض ثنائي كربوكسيليك وثنائي أمين.

إضافة إلى ذلك فقد جرى اقتراح طرق أخرى، يبدو أنها نادرة الاستعمال.

في حالة الطريق الأوّل، تجري البلمرة عادة عند درجة حرارة تساوي 0^oC أو أقلّ من ذلك تحت جو من غاز خامل. هذا ضروري بسبب الحساسيّة العالية للرطوبة التي تمتلكها مركّبات كلوريد ثنائي الحمض العطري، والطبيعة الشديدة النشر للحرارة للتفاعل بين أمين وكلوريد حمض كربوكسيلي. وبهدف تحقيق وزن جزيئي مرتفع للبولي أميدات الناتجة، ينبغي تنقية مونوميرات كلوريد ثنائي الحمض قبل البلمرة.

إنّ مونوميرات حمض ثنائي الكربوكسيليك المستعملة في الطريق الثاني أرخص ثمناً، مقارنة بمونوميرات كلوريد ثنائي الحمض. إنّها أقل حساسيّة للرطوبة، ومن السهل تنقيتها عبر إعادة التبلّر. إلاّ أن تفاعل التكاثف يتقدمّ بوجه سيّئ تحت شروط درجات الحرارة المحيطة. لذلك يُستعمل معزّز على أساس الفوسفور، مثل ثلاثي فينيل الفوسفيت، لتنشيط الزمرة الكربوكسيليّة، ويُجرى التفاعل تحت درجات حرارة مرتفعة.

1.2.13. طريق كلوريد الحمض

يجرى اصطناع كيڤلار Kevlar® بتكاثف 1،4-فينيلين ثنائي الأمين وكلوريد ترفتالويل. يبيّن الشكل (13-5) هذا الاصطناع. يُستعمل NMP بصفته مذيباً، إلى جانب $Ca\,Cl_2$ بصفته مُركّبة أيونيّة[14]. تجري السيرورة عند 0^oC. وقبل اكتشاف فائدة $Ca\,Cl_2$، جرى اقتراح استعمال مزيج من سداسي ميثيل فوسفور أميد وNMP[15].

2.2.13. طريق الحمض

يُطلق على تحضير الأميدات عبر الحمض الحرّ وثنائي الأمين والمحفّزات أيضاً اسم تفاعل يامازاكي (Yamazaki)[16]. تُستعمل المركَّبات المحتوية على الفوسفور العضوي، مثل ثلاثي فينيل فوسفيت، بصفتها مُحفّزات. إضافة إلى مذيبات NMP\بيريدين يجري حلُّ أملاح مثل $Li\,Cl$ و $Ca\,Cl_2$ لتسهيل البلمرة.

الشكل (13-5): اصطناع الأميدات من ثنائيات الأمين وثنائيات الكلوريد

ينبغي إجراء التفاعل عند درجات حرارة مرتفعة بهدف الحصول على بوليميرات مرتفعة الوزن الجزيئي. يُعطي حمض الإيزوفتاليك بوليميرات ذات أوزان جزيئيّة أعلى إلى حدٍّ ما من حمض الترفتاليك. إلاّ أنّه في بعض أنواع PA لا يجري الحصول إلاّ على منتجات ذات أوزان جزيئيّة منخفضة[17]. في الحقيقة يُستعمل الطريق الحمضي هذا لتحضير بعض الأنواع الخاصّة من البولي أميدات.

3.2.13. طريق أول أوكسيد الكربون

كما جرت الإشارة إليه سابقاً، يجري تحضير بوليميرات البولي أميد العطرية تقليدياً بتكاثف كلوريدات ثنائي الحمض العطري وثنائيات الأمين العطريّة في مذيبات قطبيّة لا بروتونيّة. وإحدى سيئات مثل هذه السيرورات هي أنّ تنوّع مركّبات البولي أميد العطريّة محدود بالعدد الضئيل من مركّبات كلوريدات ثنائي الحمض المتوفرة تجارياً. إضافة إلى ذلك فإنّ كلوريدات ثنائي الحمض حساسة جداً للحلمهة.

لذلك جرى اقتراح سيرورة تستعمل أول أوكسيد الكربون، وثنائي كلوريد عطري، وثنائي أمين. ويُستعمل معقّد البالاديوم، كلوريد بيس (ثلاثي فينيل فوسفين) بالاديوم (II)، بصفته مُحفّزاً[18]. يُحرِّض المحفّز كَرْبَلَة مركّبات كلور الأريل العطريّة(*).

(*) الكَرْبَلَة تعني إدخال وظيفة كربونيل على مركّب عضوي (المترجم).

4.2.13. بوليميرات البولي(أميد) العطريّة جزئياً

تتكوّن بوليميرات البولي أميد العطريّة جزئياً من وحدات مونوميريّة من حمض ثنائي كربوكسيليك عطري، وثنائي أمين. تتميّز عادة مركّبات البولي أميد هذه بارتفاع نقاط انصهارها، وارتفاع درجات حرارة انتقالها الزجاجي، وانخفاض امتصاصها للرطوبة، وتمتلك، بعكس مركّبات البولي أميد الأليفاتيّة مثل النايلون 6 والنايلون 66، استقراراً بُعديّاً جيّداً تحت شروط الرطوبة.

إنّ جمع شرطَي درجات الحرارة العالية والاستقرار البُعدي يجعل من مركّبات البولي أميد العطريّة جزئياً موادّ مُناسبة في الإلكترونيات، وفي اللدائن الهندسيّة، والأغشية والألياف[19].

يمكن تحضير مركّبات البولي أميد العطريّة جزئياً من الحمض بدلاً من كلوريد الحمض في سيرورات متعدّدة المراحل. تُجرى المراحل الأولى على نحو البلمرة في الحالة الصلبة، وذلك في مراحل تزداد درجات حرارتها تدريجيّاً، مع إمكانيّة اختيار التغذية بالمونوميرات بعد كل مرحلة تفاعل، وتتابع المراحل النهائيّة على شاكلة تفاعل تكاثف الصهارة[8].

بدلاً من ذلك، يمكن الاستعاضة عن الحموض بالإسترات الموافقة بصفتها مواد للبدء منها[19]. تخفض أسترة حمض الكربوكسيلي المضاعف خفضاً مفيداً نقطة الانصهار إلى درجة حرارة تتيح صهر الحمض مع الإقلال من تفكّكه الحراري. وهذا ما يسهّل إضافة ومزج مركّبة حمض ثنائي الكربوكسيليك، ومركّبة ثنائي الأمين في هيئة صهارة.

وأبعد من ذلك، تحتوي مركّبات البولي أميد العطريّة جزئيّاً المكوّنة من هذه المواد على سلاسل ألكيل جانبيّة. تُسبب هذه السلاسل الجانبية انخفاض نقطة الانصهار في البولي أميد النهائي. لذلك يمكن تشغيل البولي أميد الناتج تشغيلاً أكثر يُسراً من بوليميرات البولي أميد الموافقة التي لا تحتوي على سلاسل ألكيل جانبيّة.

5.2.13. الألياف

تُنتج الألياف في واحد من ثلاثة أشكال أساسيّة :

1. خيوط متعدّدة الشعيرات مستمرّة،
2. تيلات (مقصوصة ومجعّدة)،
3. لب (قطع صغيرة ليفيّة).

1.5.2.13. الغزل

لقد جرى استعراض ألياف الأراميد في الأدبيات [20,5]. تُعاني بوليميرات PA العطريّة التقليديّة كونها لا تقبل الانحلال في المذيبات العضويّة. لذلك يجري غزل الألياف في حالة كيڤلار ®Kevlar في حمض الكبريت المركّز بصفته مُذيباً. يجري تحضير مادّة الغزل المستعملة بمزج حمض الكبريت مع البوليمير عند $70-100^{\circ}C$ [22,21].

في سيرورة الغزل في الفجوة الهوائيّة، يُنفَثُ محلول الأراميد عبر فتحة المغزال. يكون وجه الفتحة فقط على تماس مع غاز، الهواء عموماً. وبعد أن يقطع المحلول الذي يأخذ شكل نفث رفيع مسافة قصيرة في الهواء يدخل في مادّة مُخثّرة.

تستخلص المادّة المُخثّرة المُذيب من البوليمير مكوّنة بذلك أليافاً بوليميريّة [23]. المادّة المُخثّرة هنا هي الماء. تُتيح إضافة كميات صغيرة من بوليمير خافض للسحب (Drag reducer) معدّل إنتاج أكبر، أو إنتاج ألياف بأقطار أصغر. ويُعتبر بولي (أوكسيد الإيثيلين) مُخفّضاً مُناسباً للسحب.

2.5.2.13. التعديل والمُعالجة

لقد جرى وصف أقمشة مصنوعة من مزيج من ألياف الأراميد وألياف سيللوز مُقاوم للهب. إنّ خلائط الأقمشة هذه رائجة الاستعمال في ملابس الوقاية. وهي مريحة عند الاستعمال أكثر من الأقمشة المصنوعة من ألياف الأراميد وحدها [24].

تمتلك ألياف p-أراميد بنية ليفيّة عالية الترتيب مع ميل إزاء تكوّن الوبر يُرْجَع إلى فقدان القوى الجانبيّة بين الجزيئات الضخمة. عندما يزداد المحتوى من الــp-أراميد في نسيج على نسبة 5 في المئة يزداد مدى التوبّر في ألياف الــp-أراميد، ويمكن للأوبار أن

تصبح ملحوظة وموضع اعتراض. لأنّه مع الاهتراء والسحج والغسل الذي تخضع له السلعة المنسوجة مع مضي الزمن، تفقد الأقمشة مظهرها الجمالي.

يمكن استرجاع مظهر القماش بمعالجة صباغيّة. يمكن وضع أجزاء الملابس العالية التليّف في حمام مائي مع صباغ أصفر أساسي 40 (Basic Yellow 40). وتبقى المواد على تماس مع محلول الصباغ المائي مدّة ثلاثين دقيقة، يلي ذلك معالجة بمحلول منظّف تركيزه 10 في المئة من الهكسيلين غليكول عند $60^{o}C$ مدّة عشر دقائق. وأخيراً تُشطف المادّة شطفاً عميقاً بالماء وتجفّف [25].

يمكن إنتاج أقمشة أراميد مُعالجة لتصبح كارهة للماء بواسط عوامل نابذة للماء. كما إنّ إضافة عامل مُضاد للكهرباء الساكنة أمرٌ مفيد أيضاً [26]. العامل النابذ للماء هو مزيج من بوليميرات الفلورو أكريلات.

6.2.13. ورق الأراميد

يمكن للبّ ورق الأراميد أن يتكوّن من كِلا شكلَي الأراميد ميتا وپارا. يمكن للألياف القصيرة، والنتيلات، واللّب، والجسيمات البوليميريّة من الأراميد المنتج بالماء أن تُستعمل مواد بدء لصنع ورق الأراميد. يجري صنع الورق بالطرائق التقليديّة.

يمكن أن يحتوي لُبّ ورق الأراميد كلاً من ندف الأراميد وأليافه. تسمّى الندف أليافاً قصيرة مقصوصة من ألياف أراميد أطول. يمكن الحصول على ورق عالي المساميّة باستعمال مستويات أعلى من الندف بدلاً من الألياف [27].

المعالجة القلوية للّبّ تُنتج ورقاً ذا مقاومة شدّ مُحسّنة [28]. ويُعتقد أنّ المعالجة القلوية تسبب تفاعل تحلّل مائي لسطح البوليمير. وهكذا يصبح السطح محتوياً على كميّة زائدة من الزمر الأمينيّة. يمكن استعمال هذه المواد في مقابض الانزلاق.

يُستعمل لبّ الأراميد استعمالاً واسعاً بصفته بديلاً من الأسبستوس (الأميانت) [29]. ويُستعمل ورق الأراميد بصفته ورقاً عازلاً. وفي هذه الحالة يمكن إقحام الميكا أو الكوارتز المطحون أو الألياف الزجاجيّة أو الألومينا أو التالك لتحسين خواص العزل. وبالمقابل، إذا جرى إقحام صفائح ألومينا أو هباب الفحم أو ألياف قصيرة من الفولاذ الذي لا يصدأ، حصلنا على ورق موصل كهربائياً. وكذلك يُستعمل ورق الأراميد كعامل تقوية في بنى خلايا النحل السداسية.

7.2.13. بنى خلايا النحل السداسية

تجد بنى خلايا النحل من الأراميد استعمالاً في صناعة الطيران، وفي تجهيزات النقل. تتمتّع صفائح بنى خلايا النحل من الأراميد التي تحتوي راتنجاً من نوع النايلون، وعلى الخصوص راتنج خليّة نحل من الــ p-أراميد، بخواص إبطاء اللهب، والمتانة وغير ذلك من الخواص الممتازة المرغوبة في قلب بنية خليّة نحل. إلا أن طريقة صنع بنى خلايا نحل من الأراميد هي سيرورة معقّدة. وهي مشروحة بالتفصيل في الأدبيات [31,30].

8.2.13. أغشية الأراميد

يجري إنتاج أغشية الأراميد بصبّ محلول للبوليمير في حمض الكبريت على حزام دوّار لا نهاية له. يحتوي المحلول إضافة إلى ما سبق على جسيمات مكرويّة من السيليكا لتحسين خواص السطح. تجري قيادة محلول الصبّ بعد تسخين مرحلي إلى حمّام تخثير، ويُحرّر الغشاء من الحزام ويُعالج معالجة لاحقة [32].

من الممكن تكثيف الأراميد مباشرة في محلول NMP ثُمّ يُصبّ المحلول. تُنتِج هذه السيرورة مباشرة غشاء شفّافاً من سائل لزج لبولي أميد عطري بدون الحاجة إلى حلّ البولي أميد العطري في حمض الكبريت المركّز. لا تتطلّب هذه الطريقة أيّة تجهيزات مُقاومة للحموض وهي زهيدة الثمن [33].

ولقد جرى ذكر طريقة لإنتاج غشاء كما يلي [9]:

يُحَلّ في NMP مقدار 0.85 مولاً من 2-كلورو-p-فينيلين ثنائي الأمين و 0.15 مولاً من إيثر 4،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل. ويُضاف مقدار 0.985 مولاً من كلوريد 2-كلورو ترفتالويل. تنتهي البلمرة بعد مرور ساعتين. عندئذ يجري تعديل المحلول بواسطة هيدروكسيد الليثيوم. يُرشّح المحلول البوليميري ويُصبّ على حزام دوّار. ويُبخّر المذيب عند $160^{o}C$. ويمكن بشكل مستمرّ قشر غشاء بمحتوى بوليميري قدره 45 في المئة من الحزام. بعد ذلك يوجّه الغشاء إلى حمّام من NMP والماء لإزالة بقايا المذيب، والملح اللاعضوي، والشوائب. ثُمّ يُشدّ الغشاء بين اسطوانتي شدّ بالاتجاه الطولي بنسبة شدّ قدرها 1.20.

تطبيقات الأغشية هي في :

- وسائط التسجيل المغناطيسيّ.
- الأغشية الصوتيّة في مكبّرات الصوت.
- التطبيقات الإلكترونيّة.

الجدول (13-2): خواص أحد ألياف الأراميد [34a]

الخاصّة	القيمة	الواحدة
الكتلة الحجميّة	1.44	$g\,cm^{-3}$
اختبار مباشر على خيوط مهيّأة		
طويلة الشد	70500	MPa
الاستطالة عند الكسر	3.6	%
تماسك الكسر	2900	MPa
السعة الحراريّة ($25^{o}C$)	1.42	$J\,kg^{-1}\,K^{-1}$
الموصليّة الحراريّة	0.04	$W\,m^{-1}\,K^{-1}$
درجة حرارة التحلّل (هواء)	$482-427$	^{o}C

[a] مركّب Kevlar™ 29، DuPont

3.13. الخواص

يبيّن الجدول (13-2) خواص أحد ألياف الأراميد. ونجد جداول موسّعة عن الاستقرار الكيميائي في الأدبيات [34]. تمكن كَلْوَرة نومكس Nomex® بدون تفكّك ملموس، إلا أن كيڤلار Kevlar® يتحلّل تحت شروط الكلورة نفسها. ولقد أظهرت تجارب على مركّبات نموذجيّة أنّه عند المعالجة بحمض تحت كلوري تجري أكسدة كِسرة الـــp-ثنائي أمينو فينيلين إلى مركّب كينون مرحلي غير مستقر. وبالمقابل فإنّ آليّة مثل هذا التفاعل غير ممكنة في حالة نومكس Nomex®.

1.3.13. الخواص الميكانيكيّة

تُقارَن مُقاومة الشدّ لمركّبات الأراميد بتلك الموافقة للمعادن المصبوبة. وهي إضافة إلى ذلك تُبدي زحفاً ضئيلاً تحت الإجهاد وامتصاصاً ضعيفاً للماء. لذلك تُعتبر هذه المواد مُناسبة للاستعاضة بها عن المعادن.

في حالة معدّلات التحميل العالية يمكن أن يحدث ازدياد في جساءة المادّة ومقاومتها مقارنةً بسلوكها في الحالة الساكنة. يُسمّى هذا الأثر مفعول معدّل الاجهاد. إنّ هذا المفعول مهمّ في حسابات تحريك العناصر المنتهية. في الحقيقة، بأخذ هذا المفعول بعين الاعتبار يمكن تصميم المادّة لتكون أكثر خفّة. لقد جرى إثبات مفعول معدّل الاجهاد في حالة بنى خلايا النحل من ورق الأراميد [36].

1.1.3.13. خواص الاحتكاك والاهتراء

غالباً ما تُستعمل المواد المركّبة المحتوية على الأراميد في تطبيقات الزلق. ويُعتبر تقدير الخواص الاحتكاكيّة لمثل هذه المواد المركّبة والتنبؤ بها مهارة مرغوبة. وعلى الرغم من الاستعمال المتزايد للمواد المركّبة البولميريّة إلا أن المعرفة حول سلوكها إزاء الاحتكاك محدودة، وتفتقد إمكانيّة التنبؤ.

لقد أجريت دراسات باستعمال جهاز مسمار-على-قرص لشرح السلوك إزاء الاحتكاك للمواد المركّبة البوليميريّة المحتوية على الأراميد. تضمّ هذه الدراسات اعتبارات نظريّة، ويمكن أن تفيد كتوجّهات حول كيفيّة الحصول على معلومات عن خواص الاحتكاك والاهتراء جراء الاحتكاك في منظومات مماثلة أخرى [37].

2.1.3.13. خواص سلوك الصدم

لقد أصبحت مسائل الصدم تحظى بأهميّة متزايدة في الصناعة، فيما يتعلّق بقضايا الأمان. يجب أن يأخذ المُصمّم في الحسبان الأحمال العرضيّة المُفاجئة الواقعة على المواد بنتيجة سقوط أشياء عليها أوالاصطدامات أوالانفجارات. وعلى الخصوص، فيما يتعلّق بمواد الأراميد، تُعتبر تطبيقات الوقاية من القذائف قضيّة مهمّة. ينبغي أن تتمتّع الموادّ بميّزة امتصاص الطاقة الحركيّة.

هناك طرائق اختبار قياسيّة لاختبار مقاومة الصدم تحت شروط عاديّة [39,38]. وإضافة إلى ذلك هناك مِقيس ISO يتعلّق بمقاومة الملابس الواقية من الطلقات [40]، ولكن يلاحظ عدم وجود مقيس ASTM يتعلّق بهذا الموضوع.

في اختبارات المقذوفيّة التقليديّة، يُطلق المقذوف على هدف ثابت، مكوّن من المادّة التي يجري اختبارها، وتُدرس بقايا الطاقة الحركيّة. تستعمل تقنيّة مُطوّرة حديثاً لدراسة المواد المنخفضة الوزن أسلوبَ الصدم المقذوفي المعكوس. بعكس الاختبار التقليدي، يتحرّك الهدف ويبقى المقذوف ثابتاً[41]. يُستعمل الآزوت من أسطوانات غاز مضغوط تجاريّةٍ مُسرِّعاً. يمكن الوصول إلى سرعات حوالى $400\,\mathrm{m\,s^{-1}}$، وذلك تبعاً لطبيعة الغاز وضغطه.

وكمثال على النتائج التي وصلت إليها الدراسة، فقد وُجد أنّه مقارنةً باختبارات الإطلاق القياسيّة بطلقات طريّة، فإنّ لوحات الأراميد المنسوجة تمتلك مقاومة أفضل بقليل من اللوحات المُحاكة بكثافة مساحيّة متقاربة[41].

2.3.13. الخواص الحراريّة

يساعد التميّع المرتفع لمركّبات الأراميد عند درجات الحرارة المرتفعة في صنع الأجزاء الرقيقة بتقنيات القولبة بالحقن التقليديّة. وتبقى خواص التدفّق محفوظة حتى عند محتوى مرتفع من الألياف الزجاجيّة يصل إلى 60 في المئة.

3.3.13. الخواص البصريّة

إن مركب الأراميد حسّاس للضوء فوق البنفسجي. ولقد جرت دراسة مفاعيل مُحاكاة الإشعاع الشمسي فوق البنفسجي على الخواص الميكانيكيّة والبنيويّة لألياف أحد بوليميرات بولي(p-فينيلين ترفتال أميد)[42]. يسبّب الإشعاع فوق البنفسجي تدهور السطح ومناطق العيوب في الألياف عبر تقطّع السلاسل المُحرّض ضوئياً.

ينخفض كلٌّ من تماسك الشعيرات، وامتطاطها عند الكسر، وطاقة الكسر انخفاضاً سريعاً وشبه خطّي. بعد 144 ساعة من التشعيع تنخفض طاقة الكسر تحت 40 في المئة من قيمتها عند البدء. تحدث أكسدة للزمر النهائيّة في الهواء. في حين تبقى البنية البلّوريّة على حالها تقريباً.

4.13. الإضافات الخاصّة

1.4.13. المثبتات إزاء الأشعّة فوق البنفسجيّة

تمتلك ألياف الأراميد بطبيعتها مُقاومة ضعيفة للضوء فوق البنفسجي. لذلك تُغيّر الأقمشة المصنوعة من ألياف الأراميد لونها عند تعرّضها للضوء فوق البنفسجي. وإضافة إلى ذلك هناك نقص محسوس في مقاومة القماش. لذلك غالباً ما تُضمَّن ماصّات الأشعّة فوق البنفسجيّة أو الواقيات الضوئيّة داخل ألياف الأراميد أثناء التصنيع، أو تُستعمل لمعالجة ألياف الأراميد في مراحل مُعالجة لاحقة بهدف تحسين أدائها.

في سيرورة صباغة النسيج الطبيعيّة، تخترق جزيئات الصباغِ الأليافَ وتُصبح مُحتجزة داخلها. ويمكن بدلاً من ذلك أن ترتبط جزيئات الصباغ كيميائياً مع الألياف. إلاّ أنّه من الصعب صباغة ألياف الأراميد باستعمال التقنيات التقليديّة.

وعليه، فإنّه لا يمكن بسهولة تحقيق استقرار ألياف الأراميد إزاء الأشعّة فوق البنفسجيّة عن طريق استعمال ماصّات الأشعّة فوق البنفسجيّة أو الواقيات الضوئيّة في حمّام الصباغ. وفعلياً، لا تُحسّن سيرورة الصباغ الطبيعيّة استقرار ألياف الأراميد إزاء الأشعّة فوق البنفسجيّة.

تتضمّن طباعةُ الألوان على الأقمشة طباعةَ مادّة ملوّنة غير قابلة للانحلال على القماش. إنّ الصباغ، الذي لا يمتلك أي إلفة نحو ألياف القماش، يلتصق على القماش بواسطة رابط راتنجي. ولقد تبيّن أنّه يمكن لصباغ مُناسب أن يؤدي دور عامل استقرار إزاء الأشعة فوق البنفسجيّة[43]. المواد التي تؤدي دور رابط راتنجي هي بوليميرات أكريليك مشتركة، أو لاتكس الستيرين-بوتاديين، أو بوليميرات نتريل مُعدّلة.

ولقد جرى استعمال تيتانات رباعي بوتيل كطليعي محلول-هلام لطلاءٍ نانوي من TiO_2 لألياف أراميد. ولقد ارتفع الاستقرار الضوئي لألياف الأراميد بهذه المعالجة[44].

2.4.13. المُعدِّلات الموصلة كهربائياً

غالباً ما تكون هناك حاجة لتفريغ أو تشتيت شحنات كهربائيّة من على السطوح البوليميريّة. ومن المرجّح أن مركّبات الأراميد تجمع الشحنات الكهربائيّة. لذلك، هناك

تهديد متأصّل بحدوث شرارات عند التفريغ. يمكن إضافة بوليمير پولي (أنيلين) المُسلفن إلى الأراميد بهدف زيادة الموصليّة الكهربائيّة [46,45] .

ليست الموادُ المركّبة الموصلة كهربائياً المُحضرّة بهذه الطرائق موصلةً بالقدر اللازم لتحقيق تدريع كافٍ إزاء التداخل الكهرطيسي. الطلي اللا كهربائي أكثر فعاليّة في إنتاج مركّبات أراميد موصلة. إذ يمكن الحصول على ألياف عالية الموصليّة الكهربائيّة. تُشرّب الألياف بمعقّدات معدنيّة باستعمال ثاني أوكسيد الكربون فوق الحرج.

تُنشَّط المعقّدات المعدنيّة بالإرجاع بالهيدروجين، ثُمّ تُغمس في محلول طلي لا كهربائي. لقد استعملت السيرورة معقّد بالاديوم (II)-سداسي فلورو أسيتيل أسيتونات. يمكن تنشيط معقّد البلاديوم بغياب الهيدروجين [47] . وهذا ما يقلّل من خطر حدوث انفجار في سيرورة تقنيّة.

5.13. تطبيقات

تشتهر ألياف الأراميد لتطبيقاتها في السترات الواقية من الطلقات، التي تُسمّى عموماً باسم السلع القماشيّة الواقية من المقذوفات [49,48] . وهناك تطبيقات أقلّ إثارة في مجال صناعة السيارات، والحقول الكهربائيّة والإلكترونيّة. كما إنّها تُستعمل في التجهيزات الطبيّة. يُلخّص الجدول (13-3) بعض الاستعمالات النوعيّة.

الجدول (13-3): مجالات استعمال مركّبات الأراميد

الاستعمال	أمثلة
مواد الاحتكاك	صفيحات الكوابح، بطانات، وجوه القوابض
مانعات تسرّب	
تطبيقات طبيّة	تعويضات، رباط عظم ليفي
تطبيقات بصريّة	كبلات ألياف بصريّة
ورق	ورق عزل، ورق احتكاك
تطبيقات الوقاية	إطفاء النيران، الوقاية من القص والمقذوفات
ألياف تقوية	الإطارات، الأنابيب
الحبال والكبلات	
التجهيزات الرياضيّة	الأشرعة، خيوط مضارب كرة المضرب

1.5.13. مواد الاحتكاك

عند تصنيع مواد الاحتكاك، يجري خلط موادّ مسحوقيّة ومواد ليفيّة في آن معاً. أما المواد الرابطة فتتكوّن من راتنجات فينوليّة. تُمثّل راتنجات الميلامين أو الإبوكسي أو البولي (إيميد) مواد رابطة بديلة.

في هذه الأيام، بدلاً من الأسبستوس، تُستعمل مُقويّات ليفيّة تشتمل على الألياف الزجاجيّة، وألياف الفولاذ، وألياف الأراميد، وألياف تيتانات البوتاسيوم، وغيرها. ولأن لهذه المقويّات الليفيّة خواصّها النوعيّة الخاصّة بها، يجري عملياً استعمال خليط منها [50]. إنّ ألياف تيتانات البوتاسيوم ألياف لا عضويّة، يمكنها تحسين المقاومة الميكانيكيّة والمقاومة الحراريّة ومُقاومة الاهتراء لمواد الاحتكاك. وهي إضافة إلى ذلك تُحسّن مُعامل الاحتكاك للمادة عبر خاصّة حتّها.

تضمّ مُعدِّلات الاحتكاك معدِّلات احتكاك لاعضويّة مثل الألومينا أو السيليكا أو المغنزيا أو الزيركونيا أو أوكسيد الكروم أو الكوارتز، كما تضمّ معدِّلات احتكاك عضويّة مثل المطّاط الاصطناعي أوغبار الكاجو. يؤدّي الغرافيت أو ثنائي سلفيد الموليبدينيوم دور مُزلّق صلب. وتزيد ألياف النحاس الموصليّة الحراريّة للتشكيلة.

يبين الجدول (13-4) المركّبات الأساسيّة في مادّة احتكاك. تُنضّج الصياغات تحت ضغط عال ودرجات حرارة عالية. ولقد وُجدَ أنّه من الواجب استعمال سداسي تيتانات البوتاسيوم وثُماني تيتانات البوتاسيوم في آن معاً، بهذه الطريقة يمكن تحسين أداء المزيج تحسيناً ملحوظاً.

2.5.13. مانعات التسرّب

نحتاج إلى مانعات التسرّب وغيرها من وسائل الإحكام في العديد من التطبيقات حيث يجب إحكام الوصلات بين السطوح المتجاورة لمنع تسرّب السوائل أو الغازات [51].

تتكوّن المواد المركّبة المستعملة في المانعات المصنوعة باتباع سيرورة الوضع المبلّل، من مُركّبة من الألياف منثورة بانتظام ضمن حاضنة مطاطية رابطة، إلى جانب موالئ صلبة مُحسِّنة للخواص [52].

الجدول (13-4): المركّبات في مادّة احتكاك [50]

المركِّبة	النسبة المئويّة
راتنج فينولي	10
غبار كاجو	10
كبريتات الباريوم	25
زيركونيا	2
غرافيت	8
ألياف نحاس	10
ألياف أراميد	5
ألياف سداسي تيتانات البوتاسيوم	15
ألياف ثماني تيتانات البوتاسيوم	15

المحتوى من الألياف هو حوالى 3−15 في المئة. والمحتوى من الرابط المطاطي هو أيضاً حوالى 3−15 في المئة ، والبقيّة موالئ. تُستعمل ألياف الأراميد في الموانع المُقوّاة بالألياف بدلاً من ألياف الأسبستوس. أما المواد الرابطة فهي عادة مطّاط اصطناعي. يبيّن الجدول (13-5) المركِّبات المعتادة في تشكيلة مانعة تسرّب.

الجدول (13-5): المركّبات في تشكيلة موانع [52]

المركِّبة	النسبة المئويّة
أراميد	7.6
NBR مُهدرج	7.6
ترفتالات الكالسيوم	30.4
كاؤولين	38
مواد أخرى [a]	15
راتنج فينولي	2

[a] غرافيت، ڤرميكوليت، ثلاثي هيدرات الألمنيوم، هيدروكسيد المغنزيوم.

3.5.13. مواد التقوية

إن ألياف الأراميد واسعة الاستعمال بصفتها ألياف تقوية في المواد المركّبة العالية الأداء. إحدى سيّئاتها هي سوء التصاقها بالحاضنة البوليميريّة. وهذا ناجم عن عدم وجود

زمر وظيفيّة في البوليمير[53]. للتغلّب على عدم الالتصاق هذا، تُعالج الألياف بما يُسمّى صياغات الإنهاء، والتي هي أساساً مُعالجة للسطوح.

لقد جرت معالجة حبال الإطارات من الأراميد بالتخريش ببلازما الأرغون ثم بالبلمرة بالبلازما للأسيتيلين. يؤدي الجمع بين التخريش ببلازما الأرغون والبلمرة ببلازما الأسيتيلين إلى تحسين كبير في قوّة النسل من الإطار لتصبح 91N بدلاً من 34N في حالة حبال الأراميد غير المُعالجة. وهكذا فإنّ المُعالجة بالبلازما تُحسّن الالتصاق مع المركّبات المطاطيّة[54].

ولقد جرت الإشارة إلى تعديل للسطح بوساطة المعالجة بالبلازما باستعمال غاز الأوكسجين[55]. مُباشرة بعد المُعالجة بالبلازما، تُبدي الألياف المُعالجة زوايا تماس مع الماء أصغر، ومحتوى سطحياً أعلى من الأكسجين والآزوت، ومُقاومة قصٍّ أعلى للسطح البيني مع راتنجات الإيبوكسي. وبعد التقادم، تبقى الألياف مُحافظة على الخواص المُحسّنة إلى حدٍّ ما.

يمكن اختبار فعاليّة عمليّة الإنهاء هذه بطرائق متنوعة، تشمل[53]:

- تحليل تركيب السطح بمطيافية الأشعّة الأشعّة السينيّة الفوتوإلكترونيّة،
- قياسات زوايا التماس.
- اختبارات سحب ليف وحيد.
- الاختبار الميكانيكي للمواد المركّبة.

4.5.13. حوامل المُحفّزات

المحفّزات ذات الحوامل اللاعضويّة هي في أغلب الأحيان ثقيلة ويصعب التعامل معها. وهي عموماً تأخذ شكل جسيمات صغيرة، ونجد من نوعها جسيمات ناعمة وغبار. غالباً ما تكون هذه المُحفّزات هشّة أو يمكن أن تصبح كذلك مع الاستعمال. يمكنها أن تتكسر أو تتفتّت مسبّبة زيادة بمقادير انخفاض الضغط أونقصاناً بمردود التفاعل الكيميائي الذي جرى تصميمها لتحفيزه.

لقد جرى تقديم بوليمير p-أراميد بصفته حاملاً لعامل تحفيز للعديد من التفاعلات[56]. يُبدي التركيب نشاطاً تحفيزياً مُحسّناً مقارنةً بحوامل عوامل التحفيز من بوليمير m-أراميد. يلتصق عامل التحفيز الفعلي على الحامل أو في داخله.

إنّ تقنية توضيع أو إقحام عامل التحفيز، أو طليعي عامل التحفيز، على البوليمير الحامل تعتمد على تركيب المُحفّز. إذْ لا تحتمل جميع المواد النشطة تحفيزياً الشروط اللازمة لغزل بوليمير الـp-أراميد، أو لصبّ أغشية من بوليمير الـp-أراميد. في هذه الحالات يُفضّل أن يجري صنع تركيبة المُحفّز بتوضيع عامل التحفيز المرغوب أو طليعي عامل التحفيز على سطح بوليمير الـp-أراميد.

تُمثّل مُحفّزات البالاديوم لتفاعل إزالة هالوجين الهيدروجين، ومحفّزات تفاعلات هدرجة المركّبات العضويّة أمثلة على محفّزات حواملها بوليميرات الـp-أراميد.

5.5.13. المركّبات الطليعيّة لألياف الكربون

لقد جرى اقتراح بولي (m-فينيلين إيزوفتال أميد) وغيره من الأراميدات بصفتها مركّبات طليعيّة لمواد كربون منشّط[57]. تُبدي هذه المواد مسامات مكرويّة ذات قياسات متجانسة جداً. تجعل هذه الخاصّة تلك المواد قابلة للاستعمال بصفتها مواد ممتزّة، أو مناخل جزيئيّة، أو محفّزات، أو مسارٍ.

يمكن تنشيط ألياف الكربون المشتقّة من بولي (m-فينيلين إيزوفتال أميد) بتوضيع بخار الكربون من البنزين. إنّ ألياف الكربون المنشّطة مناسبة للاستعمال كمناخل جزيئيّة لفصل الهواء[58]. يمكن الحصول على ألياف الكربون من الأراميد بالتحلل الحراري عند $750-850^{o}C$. يمكن إجراء التحلّل الحراري في جو من الأرغون أو من CO_2.

يمكن تشريب الألياف تشريباً مسبقاً بحمض الفوسفور H_3PO_4. يؤدي بخار الماء وCO_2 وH_3PO_4 دور منشّطات. يُحوّل التنشيط زمر الأميد في طليعة البوليمير إلى وظائف آزوت غير متجانسة التوزيع ومعقّدة[59].

6.5.13. خزّانات الوقود الفائق البرودة

إنّ خزّانات الوقود الفائق البرودة مُركِّبات أساسيّة في أنظمة النقل الفضائي. يجب أن تتحمّل خزّانات الوقود الفائق البرودة الضغط العالي، والحمولات على بنيتها الخارجيّة، وأن تُقاوم التسرّب، وتعمل في مجال واسع من درجات الحرارة. تُبدي مركّبات الأراميد مجالاً واسعاً من درجات حرارة الخدمة، وهي لذلك مرشّحة لمثل هذه التطبيقات. لقد جرى اختبار تنوّع واسع من مواد الأغلفة والنوى من جهة نفاذيّة الهليوم[60]. ولقد تبيّن أن نومكس Nomex® أفضل من كيڤلار Kevlar®. إذْ يمكن تحقيق مستوى منخفض من النفاذيّة بما يلاقي الاحتياجات.

7.5.13. مركّبات الأراميد الفائقة التشعّب

عند استعمال مونوميرات من النمط AB_2 تتكوّن بوليميرات فائقة التشعّب عند البلمرة[12]. تُستعمل هذه البوليميرات لبدء بلمرة بيس مالإيميد. كما إنّ زيادة متانة بوليميرات التصليد الحراري مثل بوليميرات البيس مالإيميد والإيبوكسي تُمثّل تطبيقاً آخر لهذه البوليميرات.

6.13. الموردّون والعلامات التجاريّة

تتوفّر مركّبات الأراميد بأنواع مختلفة. تشمل هذه الأنواع:

- الأراميدات المُقواة بألياف الزجاج،
- الأراميدات المملوءة بالفلزات،
- الأراميدات المجهّزة بمبطّئات لهب،
- وأنواع الأراميدات المعدّلة للصدم.

تُسلّم الألياف بشكل لُبّ، وهي ألياف مقصوصة ومنقّاة ذات مساحة سطح مرتفعة. يُستعمل اللب كإضافات خاصّة تُحسّن الأداء بتقديمها تقوية ممتازة. يمكن تحقيق تقوية ميكانيكيّة منخفضة الوزن بواسطة شعيرات مستمرّة. كما تتوفّر نوى ذات بنى خلايا النحل لصناعات الطيران والفضاء. تُستعمل الخيوط المغزولة لطلاءات الوقاية[63].

يبيّن الجدول (13-6) الموردين والعلامات التجاريّة. تُستعمل ألياف الأراميد في عدد كبير من الحاضنات البوليميريّة كألياف تقوية، هذه الأنواع ليست مشمولة في الجدول (13-6). ويبيّن الجدول (13-7) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (13-6): أمثلة على بوليميرات بولي (أريل أميد) المتوفرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتج	ملاحظات
Aramica®	Asahi	أغشية p-أراميد
Aramos®	Chimvolokno JSC	
Heracron®	Kolon Industries, Inc.	
Hydlar®	A.L. Hyde Co.	ألياف أراميد مُقوّاة
Ixef®	Slovay Advanced Polymers	
Kevlar®	DuPont	ألياف p-أراميد
Mictron®	Toray Industries	أغشية p-أراميد
Nomex®	DuPont	ألياف m-أراميد
Rusar®	[62,61] Termotex Co. Mytishchi	
Sulfron®	Teijin Chemicals	أراميد مُعدّل بالكبريت
Technora®	Teijin Chemicals	
Teijinconex®	Teijin Chemicals	ألياف m-أراميد
Thermatex®	Difco Performance Fabrics, Inc.	أقمشة أراميد، وأقمشة خلائط أراميد
Twaron®	Teijin Twaron B. V.	

7.13. الأمان

لقد جرى توثيق دراسات سميّة استنشاق المواد الليفيّة (Fibrils) المصنوعة من p-أراميد [65]. لقد اكتُشفت بعض الاستجابات، إلاّ أنّ تفسيرات هذه الدراسات بقيت موضع جدل. هناك بعض الأدلّة على التفكّك الحيوي للجسيمات ذات الشكل الليفي والحجم الممكن استنشاقه من الـp-أراميد [66]، وهو مفهوم جرى تدعيمه في دراسات لاحقة [67]. في الحقيقة، تُشير بطاقات معطيات الأمان إلى احتمال إصابة الرئة، إذا جرى استنشاق غبار الألياف فترة طويلة من الزمن. ومن جهة أخرى، لا تُعتبر مركّبات الأراميد خطرة عند تماسها مع الجلد أو ابتلاعها.

الجدول (13-7): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
Amodel® 1000 بولي (فتال أميد)[64]	Amoco
Aracon® ألياف كفلار مطليّة بالمعدن [47]	Micro-coax, DuPont
Basofil® ألياف راتنج الميلامين [43]	BASF AG
Caprolan® نايلون 6 [48]	Shaw Industries
Amodel® X 4000 بوليمير مشترك ثلاثي من سداسي ميثيلين ترفتالاميد إيزوفتالاميد أديباميد 35\65 [9]	Amoco
Carbowax® (Series) بولي (إيثيلين غليكول) (PEG)[19]	Union Carbide Corp.
Conex® m-أراميد [56]	Teijin
Kevlar® أراميد [56,48,47,43,30]	DuPont
Kraton® بوليمير مشترك كتلي التعاقب ستيريني [47,29,9]	Shell
Leomin® AN مزلّق أولييل فوسفونات، مساعد في الصناعة النسيجيّة [26]	Clairan GmbH
Nomex® m-أراميد [48,43,24]	DuPont
OLEOPHOBOL® (Series) بوليمير فلورو أكريلات، نابذ للزيت والماء [26]	Ciba
Polyox® 301 بولي (أوكسيد الإيثيلين)[23]	Union Carbide Corp.
Twaron® أراميد [43, 42, 26]	Teijin Twaron B. V.

8.13. الأثر البيئي وإعادة التدوير

تقليدياً كان الأسبستوس يُستعمل في مواد الاحتكاك كمكابح السيارات، ومركِّبات القوابض بسبب متانته وعدم قابليّته للاحتراق. ولقد جرى منع استعمال الأسبستوس في العديد من الدول. ولقد تزايد استعمال الأراميد كمادة بديلة من الأسبستوس. الأراميد مادّة متينة ليفيّة اصطناعيّة يُعتقد أنّها أكثر أماناً على الصحّة من الأسبستوس.

لقد جرى تطوير طرائق للتمييز بين الأسبستوس والأراميد [68]. تعتمد هذه الطريقة على حكّ عيّنة من المادّة المجهولة بمادّة مرجعيّة. ثُمّ يجري قياس الكهرباء الساكنة الناتجة في موقع الحكّ.

وبهدف تطوير تطبيقات لهباب الفحم، جرى تطوير مواد مركّبة احتكاكيّة لكوابح السيّارات. وهي مؤسّسة على قاعدة راتنجات فينوليّة، ولبّ الأراميد، والألياف الزجاجيّة، وتيتانات البوتاسيوم، والغرافيت، وألياف الألمنيوم، ومسحوق النحاس إضافة إلى هباب الفحم [69].

المراجع

1. H. W. Hill, Jr., L. S. Kwolek, and W. P. Morgan. Polyamides from reaction of aromatic diacid halide dissolved in cyclic nonaromatic oxygenated organic solvent and an aromatic diamine. US Patent 3 006 899, assigned to Du Pont, 31 October 1961.

2. L. S. Kwolek, W. P. Morgan, and R. W. Sorenson. Process of making wholly aromatic polyamides. US Patent 3 063 966, assigned to Du Pont, 13 November 1962.

3. H. F. Mark, S. M. Atlas, and N. Ogata. “Aromatic polyamide.” *Journal of Polymer Science*: vol. 61, 1962, S49–S53.

4. H. H. Yang. *Kevlar Aramid Fiber*. Chichester: John Wiley and Sons, 1993.

5. S. S. Kathiervelu. “Aramid fibers.” *Synthetic Fibres*: vol. 32, 203, pp. 12–15.

6. Y. Imai. “Recent advances in synthesis of high-temperature aromatic polymers.” *Reactive and Functional Polymers*: vol. 30, nos. 1-3, June 1996, pp. 3–15.

7. S. Reboullai. "Aramids." In: J. W. S. Hearle, ed., *High-performance fibres*, Woodhead Publishing Limited series on fibres. Boca Raton, FL: CRC Press, 2004, pp. 23-61.

8. M. Kosaka, Y. Muranaka, and K. Wakatsuru. Process for preparing aromatic polyamides. US Patent 6 133 406, assigned to Mitsui Chemicals, Inc. (Tokyo, JP), 17 October 2000.

9. A. Tsukuda, T. Ieki, and Y. Nakajima. Highly size-stabilized polymer film and magnetic recording medium using the film. US Patent 6 797 381, assigned to Toray Industries, Inc. (Tokyo, JP), 28 September 2004.

10. G.-S. Liou, S.-H. Hsiao, and J.-C. Yang. Organic soluble wholly aromatic polyamides and preparation of the same. US Patent 5 856 572, assigned to Industrial Technology Research Institute (Hsinchu, TW), 5 January 1999.

11. I. In and S. Y. Kim. “Soluble wholly aromatic polyamides containing unsymmetrical pyridyl ether linkages.” *Polymer*: vol. 47, no. 2, January 2006, pp. 547–552.

12. J.-B. Baek and L.-S. Tan. Quinoxaline-containing AB2 monomers for hyper-branched aromatic polyamides. US Patent 6 552 195, assigned to The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force (Washington, DC), 22 April 2003.

13. G.-S. Liou and Y.-T. Chern. “Synthesis and properties of new polyarylates from 1,4-bis(4-carboxyphenoxy)naphthyl or 2,6-bis(4-carboxy- phenoxy)naphthyl and various bisphenols.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry:* vol. 37, 1999, pp. 645–652.

14. L. Vollbracht and T. J. Veerman. Process for the preparation of poly-*p*-phenyleneterephthalamide. US Patent 4 308 374, assigned to Akzo N.V. (Arnhem, NL), 29 December 1981.

15. H. Blades. High strength polyamide fibers and films. US Patent 3 869 429, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 4 March 1975.

16. N. Yamazaki and F. Higashi. "New condensation polymerizations by means of phosphorus compounds." In: A. Berlin, ed., *Polymerization Processes, volume 38 of Advances in Polymer Science*. Berlin: Springer, 1981, pp. 1-25.

17. G. Keil, K. Heinrich, and P. Klein. Wholly aromatic polyamide. US Patent 4 987 216, assigned to Hoechst Aktiengesellschaft (Frankfurt am Main, DE), 22 January 1991.

18. R. J. Perry. Preparation of aromatic polyamides from carbon monoxide, a diamine and an aromatic chloride. US Patent 5 693 746, assigned to Eastman Chemical Company (Kingsport, TN), 2 December 1997.

19. H. Ng. Partially aromatic polyamides and a process for making them. US Patent 6 355 769, assigned to DuPont Canada, Inc. (Mississauga, CA), 12 March 2002.

20. V. Gabara, J. D. Hartzler, K.-S. Lee, D. J. Rodini, and H. H. Yang. "Aramid Fibers." In: M. Lewin, ed. *Handbook of Fiber Chemistry, volume 16 of International Fiber Science and Technology Series*. 3rd ed. London: Taylor and Francis, 2007, chap. 13, pp. 975-1029.

21. D. R. Owens. Process of wet spinning polyamides and prevention of gel formation. US Patent 3 154 610, assigned to Celanese Corp., 27 October 1964.

22. H. T. Lammers. Process for the manufacture of fibres from poly-*p*-phenylene terephthalamide. US Patent 4 320 081, assigned to Akzo N.V. (Arnhem, NL), 16 March 1982.

23. S. D. Ittel and H. Shih. Air gap spinning process for aramids. US Patent 5 393 477, assigned to E. I. Du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 28 February 1995.

24. F. Lapierre. Fabric blends of aramid fibers and flame resistant cellulosic fibers. US Patent 6 576 025, assigned to Difco Performance Fabrics, Inc. (North Charleston, SC), 10 June 2003.

25. P. D. Yarborough and H. M. Ghorashi. Process for restoring the natural appearance of para-aramid clothing. US Patent 6 669 741, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 30 December 2003.

26. C. K. Böttger, R. Hartert, K. R. Stolze, J. Jager, H. van de Ven, and P. G. Akker. Method for producing a hydrophobically finished aramid fabric and use thereof. US Patent 7 132 131, assigned to Teijin Twaron GmbH (Wuppertal, DE), 7 November 2006.

27. L. J. Hesler and S. C. Park. Aramid papers containing aramid paper pulp. US Patent 5 026 456, assigned to E. I. Du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 25 June 1991.

28. H. Werlich, W. Zwilling, and U. Wecker. Process for preparing *p*-aramide paper, *p*-aramide pulp, and the use of the paper and the pulp. EP Patent 1 277 880, assigned to Teijin Twaron Gmbh (DE), 22 January 2003.

29. M. Iwama and T. Takahashi. Process for preparing para-aromatic polyamide paper. US Patent 6 942 757, assigned to Teijin Twaron B.V. (Arnhem, NL), 13 September 2005.

30. P.-Y. Lin. High shear modulus aramid honeycomb. US Patent 5 137 768, assigned to E. I. Du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 11 August 1992.

31. K. Nomoto. Aramid honeycombs and a method for producing the same. US Patent 6 544 622, assigned to Showa Aircraft Industry Co., Ltd. (Tokyo, JP), 8 April 2003.

32. T. Yamada and M. Nakatani. Aromatic polyamide film, method for producing the same, and magnetic recording medium and solar cell using the same. US Patent 5 853 907, assigned to Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha (Osaka, JP), 29 December 1998.

33. K. Akiyoshi, K. Iwasaki, M. Niwano, and Y. Ohbe. Process for producing aromatic polyamide film. US Patent 5 659 007, assigned to Sumitomo Chemical Company, Limited (Osaka, JP), 19 August 1997.

34. Anonymous. Kevlar® aramid fiber. Technical Guide H-77848 4/00, DuPont Advanced Fibers Systems, Richmond, VA, 2001. [electronic] <http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/tech_info/index.html>.

35. A. Akdag, H. B. Kocer, S. D. Worley, R. M. Broughton, T. R. Webb, and T. H. Bray. “Why does kevlar decompose, while nomex does not, when treated with aqueous chlorine solutions?.” *Journal of Physical Chemistry B*: vol. 111, 2007, pp. 5581–5586.

36. S. Heimbs, S. Schmeer, P. Middendorf, and M. Maier. “Strain rate effects in phenolic composites and phenolic-impregnated honeycomb structures.” *Composites Science and Technology*: vol. 67, no. 13, October 2007, pp. 2827–2837.

37. T. Ø. Larsen, T. L. Andersen, B. Thorning, A. Horsewell, and M. E. Vigild. “Comparison of friction and wear for an epoxy resin reinforced by a glass or a carbon/aramid hybrid weave.” *Wear*: vol. 262, nos. 7-8, March 2007, pp. 1013–1020.

38. Test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics. ASTM Standard ASTM D256-06a, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

39. Plastics -determination of Charpy impact properties -part 1: Non-instrumented impact test. ISO Standard 179, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2005.

40. Protective clothing -body armour -part 2: Bullet resistance; requirements and test methods. ISO Standard ISO/FDIS 14876-2, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2002.

41. M. Hockauf, L. Meyer, F. Pursche, and O. Diestel. “Dynamic perforation and force measurement for lightweight materials by reverse ballistic impact.” *Composites Part A*: vol. 38, no. 3, March 2007, pp. 849–857.

42. H. Zhang, J. Zhang, J. Chen, X. Hao, S. Wang, X. Feng, and Y. Guo. “Effects of solar uv irradiation on the tensile properties and structure of PPTA fiber.” *Polymer Degradation and Stability*: vol. 91, no. 11, November 2006, pp. 2761–2767.

43. G. M. Kent, K. L. Johnson, D. R. Gadoury, and R. L. Mumford. Ultraviolet stability of aramid and aramid-blend fabrics by pigment dyeing or printing. US Patent 6 451 070, assigned to BASF Corporation (Mount Olive, NJ), 17 September 2002.

44. Y. Xing and X. Ding. “Uv photo-stabilization of tetrabutyl titanate for aramid fibers via sol-gel surface modification.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 103, 2007, pp. 3113–3119.

45. C.-H. Hsu. Electrically conductive fibers. WO Patent 9 722 740, assigned to Du Pont (US), 26 June 1997.

46. J. D. Hartzler. Electrically-conductive para-aramid pulp. US Patent 6 436 236, assigned to E. I. du Pont de Nemours & Company (Wilmington, DE), 20 August 2002.

47. X. Zhao, K. Hirogaki, I. Tabata, S. Okubayashi, and T. Hori. “A new method of producing conductive aramid fibers using supercritical carbon dioxide.” *Surface and Coatings Technology*: vol. 201, nos. 3-4, October 2006, pp. 628–636.

48. D. C. Prevorsek, G. A. Harpell, and D. Wertz. Ballistic resistant fabric articles. US Patent 5 677 029, assigned to AlliedSignal Inc. (Morristown, NJ), 14 October 1997.

49. Chitrangad. Aramid ballistic structure. US Patent 6 030 683, assigned to E.du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), February 29, 2000.

50. A. Hikichi, M. Haruta, and K. Horiguchi. Friction material. US Patent 6 670 408, assigned to Akebono Brake Industry Co., Ltd. (Tokyo, JP), 30 December 2003.

51. J. H. Bickford, editor. *Gaskets and Gasketed Joints*. New York: Marcel Dekker, 1998.

52. R. P. Foster. Gasket material. US Patent 5 240 766, assigned to Hollingsworth & Vose Company (East Walpole, MA), 31 August 1993.

53. P. J. de Lange, P. G. Akker, E. Mader, S.-L. Gao, W. Prasithphol, and R. J. Young. “Controlled interfacial adhesion of twaron(r) aramid fibres in composites by the finish formulation.” *Composites Science and Technology*: vol. 67, no. 10, August 2007, pp. 2027–2035.

54. H. M. Kang, T. H. Yoon, and W. J. Van Ooij. “Enhanced adhesion of aramid tire cords via argon plasma etching and acetylene plasma polymerization.” *Journal of Adhesion Science and Technology*: vol. 20, 2006, pp. 1155–1169.

55. Y. Ren, C. Wang, and Y. Qiu. “Influence of aramid fiber moisture regain during atmospheric plasma treatment on aging of treatment effects on surface wettability and bonding strength to epoxy.” *Applied Surface Science*: vol. 253, no. 23, September 2007, pp. 9283– 9289.

56. T. A. Koch, V. Gabara, E. W. Tokarsky, and J. J. McEvoy. Aramid polymer catalyst supports. US Patent 6 159 895, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 12 December 2000.

57. S. Villar-Rodil, F. Suárez-García, J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón. “Activated carbon materials of uniform porosity from polyaramid fibers.” Chemistry of Materials: vol. 17, no. 24, 2005, pp. 5893–5908.

58. S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon. “Carbon molecular sieves for air separation from nomex aramid fibers.” *Journal of Colloid and Interface Science*: vol. 254, no. 2, October 2002, pp. 414–416.

59. J. Boudou, P. Parent, F. Suarez-Garcia, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, and J. Tascon. “Nitrogen in aramid-based activated carbon fibers by tpd, xps and xanes.” *Carbon*: vol. 44, no. 12, October 2006, pp. 2452–2462.

60. M. Bubacz, A. Beyle, D. Hui, and C. C. Ibeh. “Helium permeability of coated aramid papers.” *Composites Part B*: vol. 39, no. 1, January 2008, pp. 50–56.

61. I. V. Tikhonov. “New organic materials with improved consumer properties and articles made from them.” *Fibre Chemistry*: vol. 30, no. 5, September 1998, pp. 312–317.

62. I. V. Slugin, G. B. Sklyarova, A. I. Kashirin, and L. V. Tkacheva. “Rusar para-aramid fibers for composite materials for construction applications.” *Fibre Chemistry*: vol. 38, 2006, pp. 25–26.

63. DuPont™ Kevlar®. [electronic], <http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/products/index.html>, 2007.

64. R. G. Keske. Partially aromatic polyamides having improved thermal stability. US Patent 5 962 628, assigned to BP Amoco Corporation (Chicago, IL), 5 October 1999.

65. D. B. Warheit. “A review of inhalation toxicology studies with para-aramid fibrils.” *Annals of Occupational Hygiene*: vol. 39, no. 5, October 1995, pp. 691–697.

66. D. B. Warheit, K. L. Reed, K. E. Pinkerton, and T. R. Webb. “Biodegradability of inhaled *p*-aramid respirable fiber-shaped particulates (RFP): Mechanisms of RFP shortening and evidence of reversibility of pulmonary lesions.” *Toxicology Letters*: vol. 127, nos. 1-3, February 2002, pp.259–267.

67. D. B. Warheit, K. L. Reed, J. D. Stonehuerner, A. J. Ghio, and T. R. Webb. “Biodegradability of para-aramid respirable-sized fiber-shaped particulates (RFP) in human lung cells.” *Society of Toxicology*: vol. 89, 2006, pp. 296–303.

68. G. L. Hearn, J. A. Amner, and P. J. Walker. Method and apparatus to identify asbestos and aramid. US Patent 6 144 208, assigned to Ford Global Technologies, Inc. (Dearborn, MI), 7 November 2000.

69. S. Mohanty and Y. Chugh. “Development of fly ash-based automotive brake lining.” *Tribology International*: vol. 40, no. 7, July 2007, pp. 1217–1224.

14

بوليميرات الپولي (أميد إيميد)

لقد جرى استعمال بوليميرات الپولي (أميد إيميد) (PAI) في نهاية الستينيات من القرن الماضي بصفتها مواد لطلاء الأسلاك[3-1]. وسرعان ما جرى أخذ هذه البوليميرات بعين الاعتبار في تطبيقات الطيران[4]. ولقد جرت مناقشة تنوّعات على هذه البوليميرات ذات وحدات يوريثان ووحدات إستر. والآن تتوفر أنواع متنوّعة تصلح للبثق وللقولبة بالحقن. كما توجد في الأسواق أنواع صالحة للتصليد الحراري. تقع بوليميرات PAI في موقع الوسط في خواصها بين بوليميرات الپولي (أميد) (PA) وبوليميرات الپولي (إيميد) (PI).

1.14. المونوميرات

يلخّص الجدول (14-1) المونوميرات الشائعة. ويبيّن الشكل (14-1) ثنائيات الحمض المستعملة في حالة الپولي (أميد إيميد)، في حين يبيّن الشكل (14-2) ثنائيات الأمين وثنائيات الإيزوسيانات، ويبيّن الشكلّ (14-3) مُركّبات أخرى.

HOOC

أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك

الشكل (14-1): ثنائيات الحمض المستعملة في حالة الپولي (أميد إيميد)

إيثر ثنائي أمينو ثنائي فينيل

1،3- فينيلين ثنائي الأمين

ثنائي إيزو سياناتو ثنائي فينيل ميثان

إيزوفورون ثنائي الأمين

1،5- بيس (3- أمينوفينيل)-1،4- بنتاديئين -3- أون

2،2′- ثنائي ميثيل -4،4′- بيس (4- أمينو فينيوكسي) بيفينيل

3،3′،5،5′- رباعي ميثيل -2،2- بيس [4-(4- أمينو - فينيوكسي) فينيل]بروبان

الشكل (2-14): ثنائيات الأمين وثنائيات الإيزوسيانات المستعملة في حالة البولي (أميد إيميد)

حمض 3- أمينو بنزويك

حمض 4-(α- ميثيل ناديميدو)- بنزويك

حمض 2-(4- كربوكسي فينيل)-1،3- ثنائي أوكسوإيزوندولين -5- كربوكسيليك

أوكسي - بيس (N-(4- فينيلين)- ثلاثي ميليتيك إيميد)

الشكل (14-3): أحماض أمينو وإيمينو مستعملة في حالة البولي (أميد إيميد)

إنّ أنهيدريد ثنائي الحمض الوحيد ذا الأهميّة العمليّة هو أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك. يجري إنتاج حمض ثلاثي الميليتيك عن طريق أكسدة شبه الكومين [12]. ويُحضّر حمض 4-(α-ميثيل ناديميدو)-بنزويك من حمض 4-أمينوبنزويك وأنهيدريد α-ميثيل ناديك [5].

أمّا أوكسي-بيس (N-(4-فينيلين)-ثلاثي ميليتيك إيميد) فهو ناتج تكاثف أنهيدريد حمض ثلاثي الميليتيك وإيثر 4،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل [6]. ويمكن تحضير مركّبات بيس إيميد مُشابهة من أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك و MDI أو 4،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل ميثان أو ثنائي أمين إيزوفورون.

إن إيثر ثنائي أمينو ثنائي فينيل هو اسم آخر لـ 4،4′-أوكسي ثنائي الأنيلين (ODA). تُحضّر هذه المركّبات بعمليّة تقطير مرتد لأمينوفينات معدن قلوي مع كلورو نترو بنزين في ثنائي ميثيل فورماميد [13]. يُحضّر إيثر 3،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل بتفاعل نزع الهيدروجين من 3-أمينو -2-حلقي هكسين-1-أون [14].

الجدول (14-1): مونوميرات في حالة بوليميرات پولي (أميد إيميد)

ثنائيات الحمض والأنهيدريدات	المراجع
أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك	6,5
ثنائيات الأمين	
ثنائي أمينو ثنائي فينيل إيثر	7,6
ثنائي إيزو سياناتو ثنائي فينيل ميثان (MDI)	5
m-فينيلين ثنائي الأمين	6
2،2′-ثنائي ميثيل -4،4′-بيس (4- أمينو فينيوكسي)بيفينيل	8
5،1-بيس (3- أمينوفينيل)-1،4- بنتاديئين -3- أون	9
إيزو فورون ثنائي الأمين	10
أحماض أمينو وإيمينو	
حمض 3- أمينو بنزويك	11
حمض 4-(α-ميثيل ناديميدو)-بنزويك	5
أوكسي-بيس (N-(4-فينيلين)-ثلاثي ميليتيك إيميد)	6
حمض 2-(4-كربوكسي فينيل)-1،3-ثنائي أوكسوإيزو إندولين -5-كربوكسيليك	9

يمتلك مركّب 2،2′-ثنائي ميثيل -4،4′-بيس (4-أمينو فينيوكسي) بيفينيل كِسْرة بيفينيلين ثنائية الاستبدال وغير واقعة في مستوٍ واحد ووحدات أريل مرنة. لن يغيّر ضمّ البيفينيلين، ثنائي الاستبدال إلى السلسلة البوليميريّة، البنيةَ على شكل قضيب للسلسلة البوليميريّة الرئيسيّة، ولكنّه سيُقلّل التفاعلات المتبادلة بين السلاسل. فينخفض الميل نحو التبلّر وكذلك درجات حرارة الانتقال الزجاجي، في حين تتحسّن الانحلاليّة[8].

يُحضّر ثنائي الأمين بتقارن 2،2′-ثنائي ميثيل بيفينيل-4،4′-ديول مع p-كلورو نيترو بنزين. بعد ذلك يجري إرجاع زمر النترو. لأسباب مُماثلة جرى تقديم 3،3′،5،5′-رباعي ميثيل -2،2-بيس [4-(4-أمينو -فينيوكسي)فينيل] بروبان بصفته مونوميراً ثنائي الأمين[15]. ولقد جرى تحضير بوليميرات قابلة للانحلال في N-ميثيل-2-بيروليدون (NMP)، وثنائي ميثيل أسيتاميد (DMAC)، و N،N-ثنائي ميثيل فورماميد، و m-كريزول، وبيريدين، ورباعي هيدروفوران.

يمكن تحسين الانحلاليّة في المذيبات اللابروتونيّة بإدخال زمر إيثر وألكيل مرنة [16]. ولقد جرى اصطناع مُباعدات أوليغو إيثريّة بتكاثف أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك مع 1،8-ثنائي أمينو -3،6-ثنائي أوكسا أوكتان.

2.14. البلمرة والتصنيع

يمكن تحضير بوليميرات PAI بتكاثف أحادي أنهيدريد لحمض ثلاثي الكربوكسيليك، وثنائي أمين أوّلي. وكذلك يمكن تحضير PAI بتفاعل كلوريدات حمض ثنائي الكربوكسيليك وثنائيات الأمين. هنا إما أن تكون ثنائيات الأمين أو هاليدات ثنائي الحمض محتوية أصلاً على روابط إيميد، والأمر نفسه في حالة روابط الأميد. عادة يجري الحصول على بوليمير PAI التقليدي بتفاعل كميات متساوية موليّاً من أنهيدريد هاليد حمض ثلاثي الميليتيك وثنائي أمين [17].

1.2.14. طريق الإيزوسيانات

يشتمل طريق الإيزوسيانات على تكاثف ثنائي إيزوسيانات عطري مع أنهيدريد حمض ثلاثي الكربوكسيليك عطري ليعطي بوليمير PAI دون بوليمير بولي (حمض أميك) كناتج وسطي [18]. يمكن أن يواجه طريق الإيزوسيانات بعض المشاكل إذ يمكن أن يحدث تَهَلّم أثناء التفاعل. وأكثر من ذلك فإنه من الصعب الحصول على بوليميرات خطيّة عالية الوزن الجزيئي بسبب تكوّن نواتج جانبيّة [6]. وتنشأ عند البلمرة بالترسيب لمركّبات ثنائي الإيزوسيانات العطريّة مشاكل في الأمان في بيئة العمل وفي التكلفة، وذلك لأنّ التفاعل يجري باستعمال مركّبات نترو سامّة أو مذيبات سلفولان باهظة الثمن [19].

تمتلك راتنجات PAI المُحضّرة بهذه الطريقة انسيابيّة صهارة ضعيفة، وقابليّة تشغيل سيّئة، إضافة إلى خواص ميكانيكيّة ومقاومة حراريّة سيّئة أيضاً [6]. ولكن عند استعمال مركّبات إيزوسيانات أوليغوميريّة، يمكن اصطناع أنواع من PAI ذات ذات مقاطع طريّة، يمكن استعمال هذه الأنواع في أغشية النفاذ البخاري، وذلك بهدف تفصيل الخواص حسب الحاجة [20].

2.2.14. طريق كلوريد الحمض

تتكوّن طريقة كلوريد الحمض من تكاثف كلوريد حمض ثلاثي الكربوكسيليك عطري مع ثنائي أمين عطري. يمكن تجزئة هذه الطريقة إلى [6]:

1. طريقة بلمرة محلول متجانس في درجة حرارة منخفضة،
2. طريقة بلمرة بالترسيب في درجة حرارة منخفضة.

مثال نموذجي على طريقة بلمرة محلول متجانس في درجة حرارة منخفضة هو تفاعل البلمرة بدرجة حرارة الغرفة في مذيب قطبي لا مائي مثل DMAC [7].

تشتمل طريقة البلمرة بالترسيب في درجة حرارة منخفضة على تفاعل بلمرة في مذيب عضوي يقبل بصعوبة الانحلال في الماء، مثل ميثيل إيثيل كيتون، وفي مذيب مائي باستعمال ثلاثي إيثيل أمين بصفته متقبّلاً حمضياً. هذا التفاعل هو نوع من طرائق البلمرة في السطح البيني [6].

3.2.14. طريق البلمرة المباشرة

تشتمل طريقة البلمرة المباشرة على بلمرة مباشرة لثنائي أمين عطري مع أنهيدريد حمض ثلاثي الكربوكسيليك عطري بوجود مُحفّز إزالة ماء. تضمّ مُحفّزات إزالة الماء كلاً من ثلاثي فينيل الفوسفيت، وثلاثي فينيل الفوسفات وثلاثي-n-بوتيل فوسفيت [11]. يجري حذف الماء بالتسخين لأعلى من $200^{\circ}C$ في تيّار من الآزوت. يمكن إجراء العمليّة في مرحلتين، باستعمال مُحفّز مختلف في كلّ مرحلة [19].

وبدلاً من ذلك يمكن استعمال تقنيّة التكاثف الأزيوتروبي لإزالة الماء. في طريقة البلمرة المباشرة المُعدّلة هذه يجري تكاثف إيثر ثنائي أمينو ثنائي فينيل، و m-فينيلين ثنائي الأمين (MPD) وأنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك بنسبة قدرها 1mol من مركّب ثنائي الأمينو و 2mol من مركّب الأنهيدريد في NMP باستعمال الكزيلين لإزالة الماء المتكوّن. يُعالَج حمض ثنائي إيميد ثنائي كربوكسيليك الناتج بكلوريد الثيونيل ليتشكّل كلوريد الحمض مباشرة ويتكوّن PAI بإضافة مزيج من إيثر ثنائي أمينو ثنائي فينيل وMPD [6].

يمكن تحضير بوليمير PAI ذي سلسلة رئيسيّة مُحدّدة من النمط رأس-إلى-ذيل بتكاثف أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك مع إيثر 4-أمينو-4′-نيترو ثنائي فينيل. ثُمّ يجري إرجاع زمرة النيترو لتعطي مونوميراً ذا زمر وظيفيّة أمينية وحمضية. ثُم يُخضَع هذا المونومير لتفاعل بلمرة مباشر[21]. تفيد هذه السيرورة في تحضير بوليميرات لا متناظرة. كما إن مركّبات 3-نيترو أنيلين و2-ميثيل-5-نيتروأنيلين و3-نيتروميزيدين، أي 2،4،6-ثلاثي مثيل-3-نيترو أنيلين، هي مركّبات أخرى ذات زمر أمينو وزمر نيترو.

4.2.14. البلمرة بالأمواج المكرويّة

يبيّن الشكل (4-14) مونميرات لأنواع PAI النشطة ضوئياً. يجري تحضير ثنائي الأمين النشط ضوئياً بزمرة نفتالينيك جانبيّة عن طريق تفاعل 1-نفتالدهيد مع كلوريد السلفوريل، متبوعاً بالتكاثف مع 2،4،6-ثلاثي أمينو-1،3،5-تريازين[22]. وفي دراسة مشابهة، جرى استعمال إيثر 4،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل بصفته ثنائي أمين، وجرى استعمال وحدة فينانثرين بدلاً من وحدة نفتالين[23].

لقد جرت محاولة إيميدة المونوميرات المبيّنة في الشكل (4-14) بطرائق تقليديّة. ولكنّ التفاعل لا يتقدّم حتى عند تطبيق أزمنة تفاعل طويلة، ودرجات حرارة مرتفعة، وتكاثف آزيوتروبي. إلا أن تطبيق تشعيع بأمواج مكرويّة يُنتج بوليميرات بمردود كمّي ولزوجة جوهريّة مرتفعة في زمن قصير.

الشكل (4-14): مونوميرات في حالة PAI النشطة ضوئياً

إنّ اختيار المذيب المناسب أمرٌ أساسي. فالتقارن مع التشعيع المكروي يزداد مع ثابت العزل الكهربائي. واستعمال كميّة ضئيلة من مذيب قطبي، يجري تسخينه عند تشعيعه في فرن أمواج مكرويّة يجعله يؤدي دور:

1. ماصّ أوّلي،
2. مذيب.

ولقد وُجد أن o-كريزل يمثّل إضافة جيّدة بوجه خاص في حالة تكاثف مركّبات الأنهيدريد مع الأمينات [25,24].

5.2.14. بوليميرات بولي (أميد إيميد) ذات النهايات المُغطاة

يمكن تحسين الكمال الحراري ومقاومة المذيبات تحسيناً كبيراً بتغطية وحدات الأميد أيميد في السلسلة الرئيسيّة بمونوميرات يمكن تشبيكها [26].

وإذا جرى استعمال فائض من ثنائي الأمين، يمكن تغطية زمر الأمينو النهائيّة الحرّة، مثلاً بواسطة أنهيدريد الناديك أو أنهيدريد الماليك. يمكن تشبيك هذه المواد عبر زمر الڤينيل التفاعليّة بواسطة تفاعل تصليد حراري.

ولقد جرى تطوير طرائق اصطناع مثل هذه المواد المغطّاة النهايات استُعْمِلَت فيها ثنائيات إيزوسيانات وأنهيدريدات أحماض عطريّة [5]. ولقد اقتُرِحَ أنّه يمكن مزج تنوّع واسع من المواد الأوليغوميريّة ذات الزمر الوظيفيّة المختلفة، وذلك لتفصيل خواص المُنتجات التي يجري إنضاجها [26,17].

6.2.14. بوليميرات بولي (أميد إيميد) غير المُشبعة

لقد جرى تحضير PAI غير مُشبع من 1،5-بيس (3-أمينوفينيل)-1،4-بنتاديئين-3-أون وحمض 2-(4-كربوكسي فينيل)-1،3-ثنائي أوكسو إيزو إندولين-5-كربوكسيليك [9]. يفيد كلوريد الثيونيل في تنشيط زمرة الحمض بصفتها كلوريد حمض مرحلي. ويُستعمل كلوريد الليثيوم كمحفّز مشترك. يجري التفاعل عند درجات حرارة $0-5^{o}C$. تُبدي البوليميرات درجة حرارة انتقال زجاجي قدرها $220^{o}C$. ويمكن تحقيق تشبيك البوليمير بواسطة ثنائي بنزويل بيروكسيد، فترتفع عندئذ درجة حرارة الانتقال الزجاجي إلى $235^{o}C$.

7.2.14. المزائج

تُبدي المزائج من بوليمير PAI وبوليمير بولي (أريل إيثر كيتون) مقاومة مذيب مُحسّنة، إضافة إلى استقرار إزاء التحلل المائي[27]. لقد جرى اختبار المزائج من بولي (إيثر إيثر كيتون) المسلفن وPAI كمواد للأغشية للاستعمال في خلايا الوقود بالميثانول المباشر[28,29]. يمكن الحصول على خلائط قابلة للامتزاج. ولقد جرت الإشارة إلى مزائج من بولي (يوريثان) (PU) وPAI بصفتها المركّبات الصغرى في تطبيقات الأغشية[30]. إن الأغشية الناتجة لا تقبل الامتزاج. ويحدث انفصال في الطور عند انخفاض كميّة PU.

8.2.14. الرغويات

يؤدي تكوين رغويات من PAI إلى رغويات مُقاومة للحرارة. هناك رغويات أخرى مصنوعة من أنواع أخرى من البوليميرات. نجد في الجدول (14-2) مقارنةً بين مساوئ وحسنات رغويات نموذجيّة مُقاوِمة للحرارة المرتفعة.

يُنظر إلى رغويات راتنج PI كواحدة من أكثر المواد قابليّة للتطبيق بسبب استقرارها الحراري الممتاز وتبطيئها للّهب. وتستهدف الأبحاث تحسين الخواص الفيزيائيّة، وتبسيط سيرورة تحضيرها. ومن ناحية أخرى، تُبدي راتنجات PAI مقاومة حراريّة أفضل من راتنجات بولي (إيثر إيميد). وإضافة إلى ذلك فإنّ معالجة صهارتها وتشغيلها أسهل.

الجدول (14-2): حسنات وسيئات رغويات مُقاومة للحرارة[10]

البوليمير	الحسنات	السيئات
بولي (إيزوسيانورات)	خواص ميكانيكيّة جيدة، تبطيء لهب، استقرار مورفولوجي، زهد الثمن	مقاومة حراريّة سيئة
بولي (بنزي إيميدازول)	مقاومة حراريّة ممتازة	مقاومة أكسدة سيئة
بولي (إيميد)	مقاومة حراريّة ممتازة، تبطيء لهب، خواص كهربائية جيدة، نفاذيّة منخفضة.	باهظ الثمن
بولي (أميد إيميد)	متانة، مقاومة ميكانيكيّة جيدة	

1.8.2.14. تكوين الرغويات بأسلوب فيزيائي مستمر

لقد كانت بوليميرات PAI ذات البنى الخلويّة معروفة لفترة طويلة، وجرت ملاحظتها في مراحل مختلفة من تحضير البوليمير أو تشغيله[31]. في الحقيقة، في عدد من الحالات لا يكون تكوّن الرغويات مرغوباً أو مقصوداً. فمثلاً، لقد كان معلوماً لعدّة سنوات أنّ الرغويات من PAI يمكن أن تتشكّل عند انطلاقه من فوهة برميل الحقن، في آلة قولبة بالحقن. ولذلك نجد مجموعة من النشرات العلميّة تهدف إلى تعليم كيفيّة منع تكوّن هذه الرغويات[33,32].

تُبدي الرغويات المُنتجة بالصدفة وبدون قصد بنيةً غير منتظمة، ذات خلايا مفتوحة ومتّصلة، وذات قياسات عشوائيّة وتختلف الفراغات فيها شكلاً، وقياساً وتوزيعاً من منطقة في المادة الرغويّة إلى أخرى.

ومن جهة أخرى، يمكن إنتاج الرغويات من PAI بشكلٍ مقصود. فمثلاً يمكن الحصول على بنية رغوية وخواص مرضية بتسخين مسحوق PAI من تورلون ®Torlon التجاري في قالب مُغلق إلى درجة أعلى من درجة انتقاله الزجاجي لزمنٍ كافٍ حتى يلين وتنصهر جسيماته[31]. ثُمّ تقوم المواد الطيّارة المُمتصّة بجعل البوليمير يتمدّد ويملأ القالب. تتراوح أزمنة الإقامة في القالب من عدّة دقائق إلى عدّة ساعات. بعد التسخين يُبرّد القالب إلى ما تحت درجة الانتقال الزجاجي. فتتصلّب الكتلة الخلويّة المتمدّدة ويجري الحصول على سلع رغويّة ذات شكل مطابق للتجويف في القالب. يُشار إلى هذه التقنية أحياناً باسم تكوّن الرغوة بالارتفاع الحر المقيّد أو تكوّن الرغوة بالتمدّد الحر المقيّد. تُستعمل هذه التقنية لتصنيع سلع رغويّة ذات أشكال هندسية بسيطة مثل اللوحات أو الأوراق أو اللّبِنات. يمكن أيضاً الحصول على سلع رغويّة بتقنيات البثق.

2.8.2.14. تكوين الرغويات كيميائياً

تكوين رغويات ما قبل البوليمير. لقد جرى تطوير ما قبل بوليميرات من PAI لتتيح تقنيات تكوين رغوة بسيطة. تتميّز هذه الأنماط بانخفاض لزوجة صهارتها. يُساهم استعمال ثنائي أمين الإيزوفورون في PAI في خفض لزوجة الصهارة بسبب انخفاض كثافة التعبئة العائد إلى مستبدِلات الميثيل الثلاث[10].

تُحضّر الرغويات بأسلوب مماثل لراتنجات PI عن طريق تسخين ما قبل بوليمير پولي (أميد حمض أميك). يُسبّب الماء أثناء التفاعل الرغوة. وتفصيلاً تتكوّن السيرورة من:

1. طحن راتنج ما قبل بوليمير پولي (أميد حمض أميك)، إلى قياس قدره حوالى $400\,\mu m$،
2. ترقيق مسحوق پولي (أميد حمض أميك)، وتوزيعه بانتظام في القالب،
3. ضغط،
4. تكوين رغوة تحت ضغط قدره $300\,kp\,cm^{-2}$ عند درجة حرارة $330^{o}C$.

تُحضّر ما قبل البوليميرات من مزيج من ثنائي أمين الإيزوفورون بنسبة 30 في المئة موليّاً وODA بنسبة 70 في المئة مولياً، في DMAC، ثُمّ يُفاعل المزيج مع كميّات ستوكيومتريّة من كلوريد أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك عند $0-10^{o}C$. وأخيراً يُضاف ثلاثي إيثيل أمين بصفته صياد حمضي.

تمكن إضافة أنهيدريد الأسيتيك (أنهيدريد حمض الخل) والبيريدين كمُحفّزات تفاعل بهدف إيميدة پولي (أميد حمض أميك) إذا شئنا. درجة حرارة الانتقال الزجاجي لبوليميرات PAI هي $270-320^{o}C$. أمّا كثافة المادّة الرغويّة فهي $0.1-0.5\,g\,cm^{-3}$. يُظهر الجدول (14-3) خواص المواد النهائيّة تبعاً لدرجة إيميدتها.

الجدول (14-3): خواص الرغويات[10]

الزمن \[h]	الدرجة \[%]	الكثافة	الخواص
درجة الإيميدة		الرغويات	
0	24.3	0.15	اسفنج مرن
12	63.6	0.38	اسفنج جاسئ
24	79.6	_	لا اسفنج

تكوّن رغويات من الإيزوسيانات. بدلاً من ذلك، يمكن تحضير رغويات PAI من تفاعل إيزوسيانات متعدّدة الوظائف مع أحماض إيميدو كربوكسيلية[35,34]. يُحفّز التفاعل بواسطة أمينات ثالثية. ونحصل على أفضل النتائج من ثنائي إيزوسيانات بوليميريّة من نوع MDI. ويمكن إضافة خافضات التوتّر السطحي لتحسين انتظام المادّة الرغويّة وتخفيف الفراغات وغير ذلك من العيوب[34].

3.14. الخواص

تقبل مُعظم أنواع PAI القولبة بالحقن، وهي مواد لامتبلّرة متلدّنة حرارياً. وهي تمتص الماء عند إخضاعها لبيئة رطبة، أو عند غمسها بالماء. يُعطي الجدول (4-14) خواص نوع من PAI عامّ الاستعمال.

1.3.14. الخواص الميكانيكيّة

تُبدي بوليميرات PAI مُقاومة ميكانيكيّة عالية عند درجات حرارة عالية تصل حتى $260^{o}C$. وهي تُبدي مُقاومة ممتازة للزحف (التشوّه تحت الإجهاد) وللاهتراء تحت هذه الشروط. لذلك تُستعمل هذه المواد في الأجزاء الدوّارة والزالقة في التطبيقات الصناعيّة وفي صناعة السيارات، مثل الحمّالات والبطانات وحلقات الإحكام وحلقات المكابس[37]. ولا حاجة إلى مُزلّقات خارجيّة.

الجدول (4-14): خواص Torlon® 4301 [36a]

الخاصّة	القيمة	الواحدة	المقياس
الكثافة	1.46	$g\,cm^{-3}$	ASTM D792
امتصاص الماء، 24 ساعة	0.28	%	ASTM D570
معامل الشد	6830	MPa	ASTM D638
مقاومة الشد	163	MPa	ASTM D638
استطالة الشد عند الكسر	7	%	ASTM D638
معامل الانحناء ($23^{o}C$)	6890	MPa	ASTM D790
مقاومة الانحناء ($23^{o}C$)	215	MPa	ASTM D790
معامل الانضغاط	5310	MPa	ASTM D695
مقاومة الانضغاط	166	MPa	ASTM D695
صدم أيزود المثلوم	64.1	$J\,m^{-1}$	ASTM D256
صدم أيزود غير المثلوم	406	$J\,m^{-1}$	ASTM D256
الموصليّة الحراريّة	0.53	$W\,m^{-1}\,K^{-1}$	ASTM D177
الممانعة السطحيّة	8.0×10^{17}	Ω	ASTM D257
الممانعة الحجميّة	8.0×10^{15}	$\Omega\,cm$	ASTM D257

[a] Slovay Advanced Polymers

4.14. تطبيقات

تجد راتنجات PAI المتلدّنة حرارياً استعمالاً في العديد من التطبيقات، مثل المواد اللاصقة، والطلاءات، وتركيبات القولبة المملوءة وغير المملوءة والألياف والأغشية والمواد المركّبة والمصفحات. وهي تُستعمل بوجه خاص في الطائرات، وفي التطبيقات الكهربائيّة والإلكترونيّة للسيارات كطلاءات وسدادات إحكام، وفي تجهيزات معالجة الزيت والغاز.

1.4.14. الأغشية الفاصلة

تشمل تطبيقات الأغشية الفاصلة كلاً من تطبيقات خلايا الوقود بالميثانول المباشر، وفصل الغازات، وأغشية النفاذ البخاري والتحفيز الكيميائي.

1.1.4.14. أغشية فصل الغازات

يُبدي PAI خواص مثيرة للاهتمام تتعلّق بتطبيقات أغشية فصل الغاز. يمكن تحسين كلٍّ من النفاذية والانتقائيّة بإدخال زمر متدليّة ضخمة. تجعل هذه الزمر البنية الجزيئيّة جاسئة وتُحافظ على الفراغات فيها. ومقارنةً ببوليميرات PI فإنّ أغشية PAI أسهل تصنيعاً.

يمكن استعمال بوليميرات PAI المُفلورة في الأغشية العالية الانتقائيّة. يلخّص الجدول (14-5) بعضاً منها. تُكاثَف هذه المركّبات بواسطة أمينات متنوّعة لتعطي أنواعاً من PAI [38]. وهي تشمل المونوميرات المبيّنة في الشكلين (14-5) و(14-2). ويمكن تفصيل أداء الأغشية إزاء فصل الغازات حسب الحاجة بتنويع بنية البوليمير.

لقد جرى تكاثف سلسلة من بوليميرات PAI باستعمال حمض ثلاثي ميليتيك، وأيضاً حمض 3-أمينو-4-ميثيل بنزويك وثنائيات أمين متنوّعة. لقد وُجد أنّ النفاذية تجاه الهيليوم تزداد بازدياد المحتوى من الفلور. وإضافة إلى ذلك تُساهم الكِسَر اللاخطيّة في النفاذيّة [39]. وفي حالة PAI ذي مقاطع أوليغوميريّة من رباعي فلورو إيثين، لا تؤثّر نماذج استبدال زمر الفينيل في كِسَر ثنائي الأمين تأثيراً ملحوظاً في الانتشاريّة [40].

الجدول (14-5): مونوميرات للأغشية الفاصلة

أحماض أمينو وإيمينو	المراجع
2،2-بيس [N-(4-كربوكسي فينيل)-فتال إيميديل]سداسي فلورو بروبان	38
ثنائيات الأمين	
4،4′-بيس (4- أمينو فينوكسي) بيفينيل	38
2،2′-ثنائي ميثيل -4،4′-بيس (4- أمينو فينوكسي) بيفينيل	38
3،3′،5،5′-رباعي ميثيل -بيس [4-(4- أمينو فينوكسي) فينيل]سلفون	38
2،4،6-ثلاثي ميثيل -1،3-فينيلين ثنائي أمين	39
3،3′-ثنائي ميثوكسي بنزيدين	39
3،3′،5،5′-رباعي ميثيل بنزيدين	39
3،3′-ثنائي ميثيل -1،1′-بينفتالين	39
مونوميرات أخرى	
حمض 3- أمينو -4-ميثيل بنزويك	39

2،2- بيس [N-(4- كربوكسي فينيل)- فتال إيميديل]سداسي فلورو بروبان

3،3′،5،5′- رباعي ميثيل - بيس [4-(4- أمينو فينوكسي) فينيل]سلفون

الشكل (14-5): مونوميرات تُستعمل في تطبيقات أغشية فصل الغاز [38]

2.1.4.14. الأغشية المُحفّزة

تُستعمل المحفّزات في هدرجة الزيوت الغذائيّة مثل زيت دوّار الشمس. تقليدياً، جرى استعمال مُحفّزات نيكل محمولة على هلام سيليكا في مُفاعلات طينيّة. ويُستعاض الآن عن النيكل بالبالاديوم أو البلاتين بهدف الإقلال من تكوّن إيزوميرات "مفروقة" أثناء عمليّة

تكوّن الإيزوميرات. ولأنّه ينبغي إرجاع المحفّزات بعد الهدرجة، فإنّ إعادة الاستعمال مرغوبة وبخاصّة في حالة المحفّزات من المعادن النبيلة.

لقد جرى تطوير الأغشية الفاصلة المُحفِّزة المؤسسة على أساس PAI وغيره من المواد المستقرّة عند درجات حرارة مرتفعة[41]. إنّ الأغشية المؤسسة على قاعدة PAI وأوكسيد الألمنيوم كثيفة وتُبدي نفاذيّة منخفضة. إلاّ أنّه عند إضافة پولي (أوكسيد الإيثيلين أوكسيد البروبيلين) مع إبقاء درجة حرارة الصبّ تحت $9^{o}C$، يُلاحظ ازدياد كبير في نفاذيّة الآزوت والزيت والماء.

يمكن جعل الغشاء نشطاً تحفيزياً بإضافة مُحفّز محمول سابق التحضير بدلاً من مالئ عادي إلى محلول الصبّ. وفي طريقة بديلة يمكن تشريب الغشاء بمحلول $PdCl_2$ أو H_2PtCl_6.

في هذه الحالة، يتثبّت المعدن على الغشاء إمّا بإرجاع كيميائي باستعمال بوروهيدريد أو تكليس الغشاء عند درجات حرارة $175-200^{o}C$. وفي الطريقة الثانية يكون المحفّز أقلّ عرضة للانجراف أثناء تفاعل الهدرجة.

وبعكس حالة مُحفزات النيكل حيث درجات الحرارة الضروريّة للهدرجة هي حوالى $170-200^{o}C$، فإن الأغشية تعمل بشكل مرضٍ عند درجة حرارة $100^{o}C$ وضغط هيدروجين قدره $4\,bar$.

2.4.14. الطلاءات والمواد اللاصقة

هناك أنواع من PAI تُستعمل طلاءات [42]. هذه الأنواع هي ذات خواص تصلّد حراري. يجري تسويق البوليمير بشكله غير الإيميدي أو بشكله ذي حمض الآميك. وعند التسخين، يمر البوليمير بتفاعل تحلّق متحوّلاً إلى الشكل الإيميدي. يبيّن الشكل (14-6) تفاعل التحلّق هذا. يحدث تفاعل الإيميدة في درجات حرارة في المجال $90-150^{o}C$. تشمل المذيبات لشكل حمض الأميك كلاًّ من DMAC وثنائي ميثيل سلفوكسيد وثنائي ميثيل فورماميد وNMP. ولكن يُفضّل NMP بسبب رائحته الضعيفة وانخفاض مستوى سميّته نسبياً.

تكون المذيبات باهظة الثمن نسبياً، لذلك تُستعمل مواد أرخص ثمناً، ولكنها تعمل مذيبات في مجال محدود من التراكيز. تُسمّى هذه المواد ممدّدات. يمكن استعمال الممدّدات

فقط في مجال حدود انحلاليّتها. تشمل الممدّدات الهيدروكربونات العطريّة وخلات الإيثيل والأسيتون وحلقي الهكزانون والأسيتانيليد [42].

الشكل (14-6): تحلّق شكل حمض الأميك إلى شكل الإيميد

1.2.4.14. ميناء الأسلاك

في الأصل، كان يُفهم من الميناء مادّة زجاجيّة تُطّبق على المعدن أو الخزف. إلا أن التسمية توسّعت لتشمل طلاءات، وهي شائعة الاستعمال من قبل الخبراء وفي المقاييس [43]. إنّ استعمال PAI في ميناء الأسلاك أمرٌ معروف [44].

تشتمل المنتجات التقليديّة من ميناء الأسلاك من PAI مثلاً على أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك وMDI. ويُستعمل NMP مذيباً، ويجري في بعض الحالات توسيعه بهيدروكربون. إن NMP مسؤول عن المستويات المرتفعة من انبعاثات NO الصادرة من منشآت الطلاء المقترنة بمحرقة للنفايات الغازيّة. وأبعد من ذلك يستجيب NMP استجابة سيّئة للإضافات، مثلاً لتحسين تسوية ميناء الأسلاك.

لهذه الأسباب جرت محاولات لاستبدال مذيبات أخرى بمذيب NMP. ولقد اقتُرِح استعمال كريزول بدلاً من NMP، إلا أن هذا يتطلّب استعمال أنواع أخرى من PAI بسبب عدم انحلاله في الكريزول [45].

يمكن إنتاج أنواع PAI قابلة للانحلال في الكريزول بتفاعل أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك مع الكريزول لتكوين إستر الكريزيل. ثُم يجري تفاعل هذا الإستر مع MDI ومن ثَمّ مع 4،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل ميثان. وهكذا يُصبح PAI قابلاً للانحلال في الكريزول بتعديله بواسطة ε-كابرولاكتام. إحدى سيئات هذه الطريقة هي أنّ هذا النوع لم يعد عطرياً تامّاً، فتتأثر الخواص الحراريّة سلباً من ذلك.

لقد وُجد أنّ الإيميد والأميد العطريّين اللذين يُكوّنان مُركّبات ذات وظائف تزيد على اثنتين تُعطي منتجات قابلة للانحلال في الكريزول [45]. الإضافات في حالة ميناء الأسلاك هي الراتنجات الفينوليّة، أو راتنجات الميلامين، أو المركّبات المُفلورة، أو كحول البنزيل. أمّا محفّزات التشبيك التصالبي فهي أوكتوات التوتياء أو أوكتوات الكادميوم أو التيتانات مثل تيتانات رباعي البوتيل. أمّا الموسّعات فهي الكزيلين والتولوين والإيثيل بنزين والكومين وغير ذلك من المواد المشابهة المتوفرة تجارياً.

2.2.4.14. الطلاءات المُقاومة للتشقّقات

لقد جرى وصف صياغات ذات مُقاومة مُحسّنة لتكوّن التشقّقات [46]. إن لزيادة الوزن الجزيئي أثراً ضعيفاً في حذف التشققات المُحرّضة بالورنيش في أغشية PAI. إلا أن مقاومة التشققات مرتبطة بالإنضاج والتشبيك التصالبي. إن نسبة الإيميد إلى الأميد، والتوتّر السطحي لطلاءات الأغشية، يؤثران في مدى الميل نحو تكوّن التشققات.

وأبعد من ذلك فإن طوراً ثانياً مشتتاً يُقلّل الإجهاد المتبقي، ويُقلّل من تكوّن التشققات الضارّة. لقد جرى وصف سلسلة من الصياغات [46]. إن مُكوّنات PAI هي أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك وMDI وحمض الأديبيك وحمض الإيزوفتاليك وبوليمير بولي (أكريلو نتريل-co-بوتاديئين) المنتهي بكربوكسيل. المذيب هو NMP. ويُضاف إلى البوليمير طين من بولي (رباعي فلورو إيثيلين).

3.2.4.14. الطلاءات اللاصقة

لقد جرى تطوير صياغات مناسبة للمواد اللاصقة ذات المقاومة العالية والمتحمّلة لدرجات الحرارة العالية. ولقد لوحظت قوى ربط ممتازة مع الفولاذ غير القابل للصدأ، وخلائط الألمنيوم والتيتانيوم، وأغشية PI [42].

ولقد جرى تطوير تركيبات راتنج PAI المعدّل بسيلوكسان بهدف إنتاج أغشية لاصقة صفيحيّة للوحات الدارات الإلكترونيّة. تلتصق التركيبة بقوّة إلى طبقة PI القاعديّة، وإلى طبقة النحاس [48,47].

3.4.14. الألياف

لقد جرى اقتراح استعمال ألياف PAI في أكياس الترشيح في درجات الحرارة العالية لمرافق غاز العادم. تقليدياً، جرى استعمال ألياف الأراميد بصفتها أليافاً مُقاومة للحرارة لأكياس الترشيح. إنّ ألياف PAI أسهل إنتاجاً من ألياف الأراميد.

على سبيل المثال، يمكن بثق بوليمير، محضّر من أنهيدريد حمض ثلاثي ميليتيك وMDI في NMP، من المحلول عبر فوهة وحيدة الثقب. يُتبع ذلك بجهاز غزل جافّ مزوّد بفرن طوله 1.5m. يجري الحصول على الألياف عند $270^{o}C$ وبمقدار 220 متراً بالدقيقة. ثُمّ تُجفّف الألياف غير المسحوبة بعناية في الخلاء لجعل المحتوى من المذيب أقلّ من 1%. ثُمّ تمرّر الألياف عبر منطقة تسخين في جوّ من الآزوت، حيث تخضع الألياف للسحب بنسبة سحب قدرها 5 [49].

4.4.14. التطبيقات البصريّة

1.4.4.14. مواد أدلّة الأمواج البصريّة

لقد جرت محاولات لاستعمال أنواع PAI لمواد أدلّة الأمواج البصريّة، لنقل الضوء في مجال أطوال موجات تحت الأحمر القريب. لقد انزاح مجال أطوال موجات الضوء في الاتصالات البصريّة من 800nm إلى 1550nm، وهو يوافق أطوال موجات تحت الأحمر القريب. تمتصّ البوليميرات التقليديّة الضوء في المجال 1000–1700nm، أي في مجال أطوال موجات تحت الأحمر القريب. إنّ امتصاص البوليميرات العضويّة للضوء في مجال أطوال موجات تحت الأحمر القريب ناجمٌ عن التواترات التوافقيّة الناتجة من اهتزازات الامتطاط والتشوّه في روابط الكربون-هيدروجين في زمر الألكيل، والفينيل، وغير ذلك من الزمر الوظيفيّة المشابهة.

إنّ البوليميرات التقليديّة ليست مناسبة لمواد أدلّة الأمواج البصريّة بسبب الضياع البصري المرتفع. وهذا أيضاً صحيح في حالة أنواع PAI، التي تُبدي مع ذلك خواص بصريّة جذّابة أخرى للاستعمال في التجهيزات البصريّة. وبهدف الإقلال من الضياع البصري، يجب إزاحة منطقة أطوال موجات الامتصاص الضوئي لبوليمير من منطقة تحت الأحمر القريب إلى مناطق أطوال موجاتها أطول أو أقصر. لقد جرى اقتراح استبدال

الفلور بذرات الهيدروجين. إلا أنه عند الاستعاضة عن الهيدروجين بالفلور تنخفض قرينة انكسار البوليمير. وهناك سيّئة أخرى هي انخفاض التوتّر السطحي، مما يؤدي عموماً إلى التصاق ضعيف.

يتكوّن بوليمير PAI ذو قرينة انكسار أعلى من تلك الموافقة لبوليمير PI التقليدي المُفلور من مونوميرات مُكلورة. عند استعمال مثل هذا النوع من PAI بصفته مادة قلب ليف بصري، يُصبح مجال الاختيار لمادة القشرة أكثر اتساعاً. إضافة إلى ذلك يتحسّن أداء الطلاء والالتصاق إلى الركيزة مقارنة ببوليمير PI التقليدي. ولقد جرى اقتراح مونوميرات محتوية على الإيميد على أساس أنهيدريد حمض 3،5،6-ثلاثي كلورو-4-كلوروفورميل فتاليك للتطبيقات البصريّة، لأن قرينة الانكسار مرتفعة بقدر كافٍ [50].

يجري الحصول على المونوميرات بتكاثف أنهيدريد حمض 3،5،6-ثلاثي كلورو -4-كلوروفورميل فتاليك، انظر الشكل (14-7)، مع ثنائيات أمين متنوّعة لتكوين مونوميرات محتوية على إيميد. إلى جانب المونوميرات المبيّنة في الشكل (14-7) فقد جرى إعطاء أمثلة على عدد من ثنائيات الأمين الأخرى [50].

وبعد تكوّن مونومير الإيميد بتفاعل زمر الفتاليك النهائيّة، يتكوّن بوليمير PAI بتفاعل زمر الكلوروفورميل مع ثنائي أمين إضافي. وبشكل أساسي هي نفسها ثنائيات الأمين المستعملة في تفاعل الإيميدة.

2.4.4.14. المواد المتلوّنة ضوئياً

البوليميرات المحتوية على زمر متلوّنة ضوئياً مهمّة للتطبيقات البصريّة. فمثلاً تُصبح العدسات المتلوّنة ضوئياً عاتمة عند التعرّض للضوء فوق البنفسجيّ. يمكن الحصول على البوليميرات المتلوّنة ضوئياً بإدخال زمر آزوبنزين. تمرّ هذه الزمر بتفاعل تشكّل إيزوميرات مقرون-مفروق عند التعرّض للضوء. يبيّن الجدول (14-6) ثنائيات أمين ذات زمر آزو.

يتداخل قطاع تحت الأحمر لرابطة $N=N$ مع ذلك الموافق لاهتزاز $C=C$ في حلقة البنزين عند حوالى $1600\,cm^{-1}$. تُبدي بوليميرات PAI درجة حرارة انتقال زجاجي مرتفعة، واستقراراً حرارياً عالياً. وتزيد مستبدلات الألكيل الجانبيّة أثر التوجيه المحرّض ضوئياً [51].

الجدول (14-6): ثنائيات أمين ذات زمر آزو

ثنائيات الأمين	المراجع
2،4-ثنائي أمينو -4′-فلورو آزو بنزين	51
2،4-ثنائي أمينو -4′-ميثيل آزو بنزين	51
2،4-ثنائي أمينو -4′-ثلاثي فلورو ميثوكسي آزو بنزين	51
2،4-ثنائي أمينو -4′-نيترو آزو بنزين	51
2،4-ثنائي أمينو -4′-(4-نيترو فينيل-ثنائي آزينيل) آزو بنزين	52
4-(4′- نترو فينيل-ثنائي آزينيل) فينيل-1،3-ثنائي أمين	52

أنهيدريد حمض 3،5،6- ثلاثي كلورو -4- كلوروفورميل فتاليك

1،3- ثنائي أمينو بنزين

4،4′- ثنائي أمينو بيفينيل

1،3- ثنائي أمينو رباعي فلوروبنزين

4،4′- ثنائي أمينو ثماني فلورو بيفينيل

2،2- بيس (4- أمينو فينيل) سداسي كلوروبروبان

2،2- بيس (4- أمينو رباعي فلورو فينيل) سداسي كلوروبروبان

الشكل (14-7): مونوميرات للتطبيقات البصريّة [50]

$O_2N-C_6H_4-NH_2 \longrightarrow O_2N-C_6H_4-N{\equiv}N-Cl$

$\xrightarrow{H_2N-C_6H_4-NH_2}$

$O_2N-C_6H_4-N{\equiv}N-C_6H_3(NH_2)_2$

الشكل (14-8): اصطناع 4-(4′- نيترو فينيل-ثنائي آزينيل)فينيل-1،3-ثنائي أمين

تُستعمل حوامل اللون المؤسسة على زمر آزو كسلاسل جانبيّة في PAI للتطبيقات في الضوء اللاخطي. يبيّن الشكل (14-8) اصطناع مثل هذه المركّبات.

3.4.4.14. المواد المتلوّنة كهربائياً

التلوّن الكهربائي (Electrochromism) هو تغيّر عكوس في الخواص البصريّة لمادّة سببه تفاعلات أكسدة وإرجاع[54,53]. يمكن دفع تفاعلات الأكسدة والإرجاع للبدء عند وضع المادة على سطح مسرى. وعندما تكون المادّة المتلوّنة كهربائياً قادرة على إظهار عدّة ألوان يُطلق عليها اسم مادّة متعدّدة التلوّن الكهربائي.

يمكن أن يحدث التغيّر في اللّون عندما يُجبر حاملٌ للّون (كرومو‌فور) على تغيير طيف امتصاصه عن طريق تطبيق فرق كمون كهربائي. وبذلك يمكن أن يتغيّر الامتصاص من منطقة الأشعّة فوق البنفسجيّة إلى منطقة الضوء المرئي. تُستعمل المواد المتلوّنة كهربائياً للتحكّم بتدفّق الضوء. تتلخّص هذه التطبيقات بنوافذ ومرايا ذكيّة. نجد تطبيقات في مرايا الرؤية الخلفيّة المضادة للإبهار في السيارات[55]، والنظارات الشمسيّة الذكية، وفي تجهيزات المعلومات البصريّة والتخزين.

هناك عدّة صفوف معروفة من المواد العضوية المتلوّنة كهربائياً. يمكن استعمال وحدة ثلاثي فينيل أمين لإعطاء خاصّة تلون كهربائي لراتنجات PAI. وعلى الخصوص، يمكن تكثيف N،N-بيس(4-أمينو فينيل)-N′،N′-ثنائي فينيل-1،4-فينيلين ثنائي أمين[57,56] و4،4′-ثنائي أمينو-4′-ميثوكسي ثلاثي فينيل أمين مع مركبات بيس(ثلاثي ميليت إيميد) للحصول على أنواع PAI المتلوّنة كهربائياً[58].

يكوّن ثلاثي فينيل أمين كاتيوناً جذرياً عند الأكسدة الأنيونيّة فيخضع لديمرة متحوّلاً إلى رباعي فينيل بنزيدين. يمكن توليف كمون الأكسدة والإرجاع باستبدال الحلقة العطريّة. يمكن توصيف سلوك PAI إزاء الأكسدة والإرجاع بقياس الفولطائية الحلقية. تُصبّ الأغشية على ركيزة زجاجيّة مطليّة بأوكسيد الإنديوم والقصدير بصفتها مسرى العمل في الأسيتونتريل الجاف. يُفحص التلوّن الكهربائي بواسطة مسرى رقيق الطبقة شفّاف بصرياً مقترناً بمطيافيّة الأشعّة المرئية–فوق البنفسجيّة.

5.14. الموردّون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (14-7) الموردين والعلامات التجاريّة. ويبيّن الجدول (14-8) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (14-7): أمثلة على بوليميرات بولي (أميد إيميد) المتوفرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتج
AI Polymer	Mitsubishi Gas Company
Alphamide®	Quadrant Engineering Plastic Products
Pyropel®	Albany International
Sintimid™	Ensinger
Torlon®	Slovay Advanced Polymers
Vylomax®	Toyobo
Pebax®	Atofina

6.14. الأمان

يوفّر المُصنّعون بطاقات معطيات الأمان لبوليميرات PAI. يُنصح باتخاذ الإجراءات المعهودة عند التعامل مع البوليميرات الساخنة. يمكن أن تحدث تهيّجات بتأثير مفاعيل ميكانيكيّة. التسخين المبالَغ فيه أثناء التشغيل يولّد دخاناً مجهول السميّة. وبشكل أساسي، لا توجد في الأدبيات دراسات على التحلّل الحراري لبوليميرات PAI. إلاّ أنّه يمكن أن نتوقّع أنّ آلية التفكّك تشبه ما نجده في حالة بوليميرات PA وPI معاً. بالطبع إنّ المونوميرات المستعملة في حالة PAI أكثر خطورة من البوليميرات نفسها. فمثلاً يمكن لـ ODA أن يُسبّب السرطان وضرراً جينيّاً يُورّث. إنّه سامٌ عند الاستنشاق، أو عند التماس مع الجلد،

أو عند ابتلاعه. وأكثر من ذلك فهو سامٌ للأحياء المائيّة، لأنّه يُسبب آثاراً سلبيّة طويلة الأمد على البيئة المائيّة.

الجدول (14-8): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
Desmodur® (Series) أوليغومير على قاعدة 4،4′-ثنائي فينيل ميثان ثنائي إيزوسيانات [45]	Bayer AG
Expandex® 150 ملح كالسيوم من 5-فينيل تيترازول، عامل نفخ [31]	Olin Chemical
Galwick® مائع مبلِّل [41]	PMI
Isonate® تشكيلة للرغويات على قاعدة الإيزوسيانات [45]	Dow
Lupranat® (Series) تشكيلات على قاعدة الإيزوسيانات [45]	BASF
Pluronic® (Series) بوليمير مشترك كتلي التعاقب أوكسيد إيثيلين\أوكسيد بروبيلين، مانع ترغّي [41]	BASF AG
Porewick® مائع مبلِّل [41]	PMI
Radel® A بولي (إيثر سلفون) [41]	Solvay
Solventnaphtha™ مذيب هيدروكربوني عطري [45]	
Solvesso® مزائج مذيبات عالية العطريّة [45]	Exxon
Torlon® (Series) بولي (أميد إيميد) [31, 6]	Solvay(Amoco)
Vylomax® بولي (أميد إيميد) [41]	Toyobo

المراجع

1. Wire coating. NL Patent 6 611 895, assigned to du Pont de Nemours, E. I., and Co., 27 February 1967.

2. Polyamide-imide resins. GB Patent 1 119 791, assigned to Sumitomo Electric Industries, Ltd., 10 July 1968.

3. E. G. Redman and J. S. Skinner. Poly(amide imide) electrical insulation. FR Patent 1 501 198, assigned to Mobil Oil Corp., 10 November 1967.

4. R. E. Mauri. Organic materials for structural applications. NASA Spec. Publ. SP-3051, USA., 1969.

5. Y. Camberlin and P. Michaud. Linear aromatic poly(amideimide)s having latent maleimide endgroups. US Patent 5 086 154, assigned to Rhone-Poulenc Chimie (Courbevoie, FR), 4 February 1992.

6. K.-Y. Choi, D.-H. Suh, M.-H. Yi, Y.-T. Hong, and M.-Y. Jin. Process for preparing polyamideimide resins by direct polymerization. US Patent 5 955 568, assigned to Korea Research Institute of Chemical Technology (Daejeon, KR), 21 September 1999.

7. J. R. Stephens. Preparation of film forming polymer from carbocyclic aromatic diamine and acyl halide of trimellitic acid anhydride. US Patent 3 920 612, assigned to Standard Oil Company (Chicago, IL), 18 November 1975.

8. D.-J. Liaw and B.-Y. Liaw. 2,2’-dimethyl-4,4’-bis (4-aminophenoxy) biphenyl, and polymers prepared therefrom by polycondensation. US Patent 5 844 065, assigned to National Science Council (TW), 1 December 1998.

9. S. Maiti and A. Ray. “Unsaturated polyamideimide from 1,5-bis(3-aminophenyl)-1,4-pentadien-3-one.” *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*: vol. 2, 1981, pp. 649–653.

10. K.-Y. Choi, M.-H. Yi, M.-Y. Jin, and Y.-T. Hong. Polyamideamic acid resin prepolymers, high heat resistant polyamideimide foams prepared therefrom, and processes for preparing them. US Patent 5 824 766, assigned to Korea Research Institute of Chemical Technology (Daejeon, KR), 20 October 1998.

11. M. Minami and M. Taniguchi. Method of preparing a soluble high molecular weight aromatic polyamide imide composition. US Patent 3 860 559, assigned to Toray Industries, Inc. (Tokyo, JA), 14 January 1975.

12. S. Nagao, I. Kuzuhara, and H. Ogawa. Process for producing trimellitic acid. US Patent 6 835 852, assigned to Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. (Tokyo, JP), 28 December 2004.

13. P. H. Merrell and M. F. Ellis. Preparation of diaminodiphenyl ethers. US Patent 4 539 428, assigned to Mallinckrodt, Inc. (St. Louis, MO), 3 September 1985.

14. S. E. Jacobson. Method for the manufacture of 3,4’-diaminodiphenyl ether. US Patent 5 434 308, assigned to E. I. Du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 18 July 1995.

15. D.-J. Liaw and B.-Y. Liaw. Preparation of soluble polyamide, polyimide and poly(amide-imide). US Patent 6 087 470, assigned to National Science Council of Republic of China (Taipei, TW), 11 July 2000.

16. S. Mehdipour-Ataei and F. Zigheimat. “Soluble poly(amide imide)s containing oligoether spacers.” *European Polymer Journal*: vol. 43, no. 3, March 2007, pp. 1020–1026.

17. H. R. Lubowitz and C. H. Sheppard. Oligomers with multiple chemically functional end caps. US Patent 5 969 079, assigned to The Boeing Company (Seattle, WA), 19 October 1999.

18. M. Nakano and T. Koyama. Novel polyimidamide resin. US Patent 3 541 038, assigned to Hitachi Chemical Co. Ltd, 17 November 1970.

19. T. Sakata, K. Hattori, and Y. Mukoyama. Process for the production of high molecular weight polyamide-imide resin. US Patent 5 047 499, assigned to Hitachi Chemical Co., Ltd. (Tokyo, JP), 10 September 1991.

20. A. Jonquières, R. Clément, and P. Lochon. “New film-forming poly(urethane-amide-imide) block copolymers: influence of soft block on membrane properties for the purification of a fuel octane enhancer by pervaporation.” *European Polymer Journal*: vol. 41, no. 4, April 2005, pp. 783–795.

21. K.-Y. Choi, J. H. Lee, Y.-T. Hong, M. Y. Jin, K.-S. Choi, and H.-J. Park. Polyamide-imide having head-to-tail backbone. US Patent 6 433 184, assigned to Korea Research Institute of Chemical Technology (Daejeon, KR), 13 August 2002.

22. S. Khoee, F. Sadeghi, and S. Zamani. “Preparation, characterization and fluorimetric studies of novel photoactive poly(amide-imide) from 1-naphthaldehyde and 2,6-diaminopyridine by microwave-irradiation.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A*: vol. 189, no. 1, June 2007, pp. 30–38.

23. S. Khoee and S. Zamani. “Synthesis, characterization and fluorimetric studies of novel photoactive poly(amide-imide) from anthracene 9-carboxaldehyde and 4,4’-diaminodiphenyl ether by microwave irradiation.” *European Polymer Journal*: vol. 43, no. 5, May 2007, pp. 2096–2110.

24. S. E. Mallakpour, A.-R. Hajipour, and S. Khoee. “Polymerization of 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-N,N'-bis(phthaloyl-L-leucine) diacid chloride with aromatic diamines by microwave irradiation.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 38, 2000, pp. 1154–1160.

25. S. E. Mallakpour, A.-R. Hajipour, and S. Khoee. “Microwave-assisted polycondensation of 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-N,N'-bis(phthaloyl-Lleucine) diacid chloride with aromatic diols.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 77, 2000, pp. 3003– 3009.

26. C. H. Sheppard and H. R. Lubowitz. Phenylethynyl capped imides. US Patent 5 817 744, assigned to The Boeing Company (Seattle, WA), 6 October 1998.

27. J. E. Harris and J. P. Gavula. Blends of a poly(amide imide) and a poly(aryl ether ketone). US Patent 5 079 308, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 7 January 1992.

28. H.-L. Wu, C.-C. M. Ma, C.-H. Li, T.-M. Lee, C.-Y. Chen, C.-L. Chiang, and C. Wu. “Sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(amide imide) polymer blends for proton conducting membrane.” *Journal of Membrane Science*: vol. 280, nos. 1-2, September 2006, pp. 501–508,.

29. C. Zhao, Z. Wang, D. Bi, H. Lin, K. Shao, T. Fu, S. Zhong, and H. Na. “Blend membranes based on disulfonated poly(aryl ether ether ketone)s (SPEEK) and poly(amide imide) (PAI) for direct methanol fuel cell usages.” *Polymer*: vol. 48, no. 11, May 2007, pp. 3090–3097.

30. M.-J. Kim, B. Sea, K.-H. Youm, and K.-H. Lee. “Morphology and carbon dioxide transport properties of polyurethane blend membranes.” *Desalination*: vol. 193, nos. 1-3, May 2006, pp. 43–50.

31. G. T. Brooks, B. C. Connolly, and R. Riley. Process for preparing polyamideimide foam. US Patent 4 960 549, assigned to Amoco Corporation (Chicago, IL), 2 October 1990.

32. Y.-T. Chen. Method for heat treating shaped articles of amide-imide or amic acid polymers. US Patent 4 167 620, assigned to Standard Oil Company (Indiana) (Chicago, IL), 11 September 1979.

33. G. T. Brooks and R. E. Bockrath. Injection moldable amide-imide polymers and copolymers containing metal oxides capable of forming hydrates stable at temperatures in excess of 500.degree. f. US Patent 4 403 061, assigned to Standard Oil Company (Indiana) (Chicago, IL), 6 September 1983.

34. J. Gagliani and J. V. Long. Polyamide-imide foams and methods of making same. US Patent 4 585 805, 29 April 1986.

35. D. G. Wernsing and C. J. Claypool. Open celled foam and method of making an open celled foam. US Patent 5 919 833, assigned to Inspee Foams, Inc. (Plano, TX), 6 July 1999.

36. IDES Integrated Design Engineering Systems. The Plastics Web®. IDES Inc. 209 Grand Avenue Laramie, WY 82070 USA [electronic] <http://www.ides.com/ prospector>, 2006.

37. Anonymous. Torlon® 4435 delivers unmatched performance in non-lubricated, high PV conditions. Technical Bulletin T-50211, Solvay Advanced Polymers, Alpharetta, Georgia, 2002, [electronic] <http://www.solvayadvancedpolymers.com/static/wma/ pdf/2/5/2/ TBTorlon4435.pdf>.

38. S.-H. Huang, C.-C. Hu, K.-R. Lee, D.-J. Liaw, and J.-Y. Lai. “Gas separation properties of aromatic poly(amide-imide) membranes.” *European Polymer Journal*: vol. 42, no. 1, January 2006, pp. 140–148.

39. D. Fritsch and N. Avella. “Synthesis and properties of highly gas permeable poly(amide-imide)s.” *Macromolecular Chemistry and Physics*: vol. 197, no. 2, February 1996, pp. 701–714.

40. Z. K. Xu, M. Bohning, J. Springer, N. Steinhauser, and R. Mulhaupt. “Gas transport properties of highly fluorinated polyamideimides.” *Polymer*: vol. 38, no. 3, February 1997, pp. 581–588.

41. D. Fritsch and G. Bengtson. “Development of catalytically reactive porous membranes for the selective hydrogenation of sunflower oil.” *Catalysis Today*: vol. 118, nos. 1-2, October 2006, pp. 121–127.

42. Anonymous. Torlon® AI-10 coatings. Technical Bulletin T-49977, Solvay Advanced Polymers, Alpharetta, Georgia, 2006. [electronic] <http://www.solvayadvancedpolymers.com/static/wma/pdf/9/5/9/1/Torlon_AI10_Coatings_TB.pdf>.

43. Standard test methods for magnet-wire enamels. ASTM Standard ASTM D3288-03, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

44. N. J. George. Polyamide-imide resins. US Patent 3 554 984, assigned to The P. D. George Co. (St. Louis, MO), 12 January 1971.

45. S. König, K. W. Lienert, and G. Schmidt. Polyamide-imide resin solution and the use thereof for producing wire enamels. US Patent 7 122 244, assigned to Altana Electrical Insulation GmbH (Wesel, DE), 17 October 2006.

46. J. J. Xu. Polyamideimide composition. US Patent 6 914 093, assigned to Phelps Dodge Industries, Inc. (Ft. Wayne, IN), 5 July 2005.

47. K. Takeuchi, T. Saito, and K. Nanaumi. Siloxane-modified polyamideimide resin composition, adhesive film, adhesive sheet and semiconductor device. US Patent 6 252 010, assigned to Hitachi Chemical Company, Ltd. (Tokyo, JP), 26 June 2001.

48. K. Takeuchi, T. Saito, and K. Nanaumi. Adhesive film formed of a siloxanemodified polyamideimide resin composition, adhesive sheet and semiconductor device. US Patent 6 475 629, assigned to Hitachi Chemical Company, Ltd. (Tokyo, JP), 5 November 2002.

49. C. Inukai, T. Kurita, and K. Uno. Polyamide-imide fibers for a bag filter. US Patent 5 681 656, assigned to Toyo Boseki Kabushiki Kaisha (Osaka, JP), 28 October 1997.

50. D.-H. Suh, E.-Y. Chung, and T.-H. Rhee. Polyamideimide for optical communications and method for preparing the same. US Patent 6 028 159, assigned to SamSung Electronics Co., Ltd. (Suwon, KR) Korea Research Institute of Chemical Technology (Daejeon, KR), 22 February 2000.

51. E. Schab-Balcerzak, B. Sapich, and J. Stumpe. “Photoinduced optical anisotropy in new poly(amide imide)s with azobenzene units.” *Polymer*: vol. 46, no. 1, January 2005, pp. 49– 59.

52. H.-L. Chang, H.-L. Lin, Y.-C. Wang, S. A. Dai, W.-C. Su, and R.-J. Jeng. “Thermally stable NLO poly(amide-imide)s via sequential self-repetitive reaction.” *Polymer*: vol. 48, no. 7, March 2007, pp. 2046–2055.

53. W. Dautremont-Smith. “Transition metal oxide electrochromic materials and displays: A review -1. oxides with cathodic coloration.” *Displays*: vol. 3, no. 1, January 1982, pp. 3– 22.

54. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky. *Electrochromism and Electrochromic Devices*. Cambridge, MA: Cambridge University Press, 2007.

55. A. R. Watson and M. A. Bryson. Rearview mirror assemblies incorporating hands-free telephone components. US Patent 7 266 204, assigned to Gentex Corporation (Zeeland, MI), 4 September 2007.

56. S.-H. Cheng, S.-H. Hsiao, T.-H. Su, and G.-S. Liou. “Novel electrochromic aromatic poly(amine-amide-imide)s with pendent triphenyl- amine structures.” *Polymer*: vol. 46, no. 16, July 2005, pp. 5939–5948.

57. G.-S. Liou, S.-H. Hsiao, and Y.-K. Fang. “Electrochromic properties of novel strictly alternating poly(amine-amide-imide)s with electroactive triphenylamine moieties.” *European Polymer Journal*: vol. 42, no. 7, July 2006, pp. 1533–1540.

58. C.-W. Chang and G.-S. Liou. “Stably anodic green electrochromic aromatic poly(amine-amide-imide)s: Synthesis and electrochromic properties.” *Organic Electronics*: vol. 8, no. 6, December 2007, pp. 662–672.

15

بوليميرات پولي (إيميد)

لقد كتب فلوري (Flory) عام 1951 عن تفاعل تكاثف كلوريدات ثنائي الحمض، مع أملاح إيميد البوتاسيوم، مثل تكاثف كلوريد السيباسيل مع فتالْ إيميد البوتاسيوم[1]. بهذه الطريقة تتكوّن مركّبات N-أسيل ثنائي الإيميد. لقد أشار فلوري إلى إمكان تكوّن بوليميرات، عند استعمال مُركّباتٍ أعلى وظائفياً. ولقد كتب إدواردز (Edwards) ومكسويل (Maxwell) لدى دوبون (DuPont) عن بوليميرات پولي (إيميد) (*) (PI) عام 1955 [2]. كانت ثنائيات الأمين المستعملة أليفاتيّة بطبيعتها. وفي وقت لاحق جرى استعمال ثنائيات أمين عطريّة إضافة إلى ما سبق[3]. هناك نوعان أساسيّان من بوليميرات PI هي:

- النوع المتصلّد حرارياً،
- النوع المتلدّن حرارياً.

إنّ بوليميرات پولي (إيثر إيميد) (PEI) هي نوع خاص من PI تجمع ميّزات درجات الحرارة العالية لـ PI وتمتلك ما يكفي من إمكانيّة مُعالجة الصهارة مما يتيح استعمال تقنيات القولبة التقليديّة، كالقولبة بالضغط، والقولبة المدعومة بالغاز، وبثق المقاطع، والتشكيل الحراري والقولبة بالحقن[4].

ينتمي نوع التصليد الحراري إلى مركّبات بيسْماليميد وبيسْناديميد إضافة إلى الإيميدات الأوليغوميريّة ذات النهايات المغطاة. تحدث تغطية النهايات بواسطة زمر فينيل إيثيل تفاعليّة. تُستعمل هذه الأنواع في القولبة التفاعليّة بالحقن، وغير ذلك من التقانات المرتبطة. إنّ كيمياء تكوّن كِسرة إيميد متشابهة في حالة كل من النوع المتصلّد حرارياً والنوع المتلدّن حرارياً. هناك عدد من الكتب عن بوليميرات PI [5-9]. مركّبات البيسْماليميد هي صفّ منفصل من بوليميرات PI يُعالج هنا معالجة هامشية لأن التركيز موجّه نحو بوليميرات PI المتلدّنة حرارياً.

(*) غالباً ما تُكتَب "بولي إيميد" دون تأثير لذلك في فهم المقصود (المترجم).

1.15. المونوميرات

لقد جرى استعراض اصطناع المونوميرات المناسبة لبوليميرات PI، وتكوين البوليميرت الموافقة استعراضاً معمّقاً[10]. المونوميرات مجمّعة في الجدول (15-1)، ومركّبات ثنائي الأنهيدريد المستعملة في بوليميرات PI مبيّنة في الشكل (15-1). تُصنّف مركّبات ثنائي الأنهيدريد في الصفوف التالية :

1. ثنائيات أنهيدريد البنزين،
2. ثنائيات الأنهيدريد الجسريّة،
3. مركبات بيس (إيثر أنهيدريد).

في مُعظم مركّبات ثنائي الأنهيدريد، تكون زمر الأنهيدريد مرتبطة بكِسَر عطريّة.

يُحضّر ثنائي أنهيدريد البيروميليتيك (PMDA) بأكسدة الدورين، الذي هو 1،2،4،5-رباعي ميثيل بنزين. الاصطناع مشابه تماماً لاصطناع أنهيدريد الفتاليك.

مُركّب البدء لثنائي أنهيدريد بيفينيل رباعي كربوكسيليك هو ثنائي ميثيل فتالات. تجري ديمرة ثنائي ميثيل فتالات بوجود مُحفّزات بالاديوم، تتحلمه زمر الإستر ويُزال ماؤها في النهاية[11]. يمكن أيضاً اصطناع ثنائي أنهيدريد بيفينيل رباعي كربوكسيليك بالديمرة المباشرة لأنهيدريد الفتاليك [12].

يُسخّن أنهيدريد الفتاليك بوجود خلات البالاديوم حتى $280^{o}C$. ويجرى الحصول على مزيج من ثنائي أنهيدريد بيفينيل-3،3′،4،4′-رباعي كربوكسيليك وثنائي أنهيدريد بيفينيل-2،3،3′،4′-رباعي كربوكسيليك بمردود كلّي حوالى 20 في المئة.

يمكن تحضير أنهيدريد 3،3′،4،4′-أوكسي ثنائي فتاليك (4,4'-ODPA) من أنهيدريد كلوروفتاليك في o-ثنائي كلوروبنزين وكربونات البوتاسيوم. ويُستعمل سداسي إيثيل غوانيدينيوم بصفته محفّز انتقال الطور [13].

يُسمّى ثنائي أنهيدريد 4،4′-بيس (3،4-ثنائي كربوكسيل فينوكسي فينيل)-إيزوبروبيليدين باسم ثنائي أنهيدريد بيسفينول A. إن اصطناع تنوّع واسع من مركّبات ثنائي الأنهيدريد الأخرى مُفصّل في الأدبيات [10]. نجد في الشكل (15-2) مُعدّلات لـ PI.

الجدول (15-1): مونوميرات في حالة بوليميرات بولي (إيميد)[14]

ثنائيات الأنهيدريد
ثنائي أنهيدريد بيروميليتيك (PMDA)
ثنائي أنهيدريد 3،3′،4،4′-بيفينيل (4,4'-BPDA)
ثنائي أنهيدريد 3،3′،4،4′-بنزوفينون (4,4'-BTDA)
أنهيدريد 3،3′،4،4′- أوكسي ثنائي فتاليك (4,4'-ODPA)
ثنائي أنهيدريد 1،4-بيس (3،4-ثنائي كربوكسيل فينوكسي)-بنزين (4,4'-HQDPA)
ثنائي أنهيدريد 1،3-بيس (2،3-ثنائي كربوكسيل فينوكسي)-بنزين (3,3'-HQDPA)
ثنائي أنهيدريد 4،4′-بيس (3،4-ثنائي كربوكسيل فينوكسي فينيل)- إيزوبروبيليدين (4,4'-BPADA)
ثنائي أنهيدريد 4،4′-(2،2،2-ثلاثي فلورو -1-خماسي فلورو فينيل إيثيليدين)ثنائي فتاليك (3FDA)
ثنائيات الأمين
4،4′- أوكسي ثنائي أنيلين (ODA)
m-فينيلين ثنائي الأمين (MPD)
p-فينيلين ثنائي الأمين (PPD)
m-تولوين ثنائي الأمين (TDA)
1،4-بيس (4- أمينو فينوكسي)-بنزين (1,4,4-APB)
3،3′-(m-فينيلين بيس(أوكسي)) ثنائي الأنيلين (APB)
4،4′-ثنائي أمينو -3،3′-ثنائي ميثيل ثنائي فينيل ميثان (DMMDA)
2،2′-بيس (4-(4- أمينو فينوكسي)فينيل)بروبان (BAPP)
1،4-حلقي هكسان ثنائي الأمين
2،2′-بيس [4-(4- أمينو -فينوكسي)فينيل]سداسي فلورو إيزوبروبيليدين (4-BDAF)
6- أمينو -1-(4′- أمينو فينيل)-1،3،3-ثلاثي ميثيل إيندان (DAPI)
مُعدّلات
أنهيدريد ماليك (MA)
أنهيدريد سيتراكونيك (CA)
أنهيدريد ناديك (NA)
أنهيدريد حمض 4-(فينيل إيثينيل)-1،2-بنزين ثنائي كربوكسيليك (PEPA)

ثنائي أنهيدريد 3،3′،4،4′- بيفينيل

ثنائي أنهيدريد بيروميليتيك

أنهيدريد 3،3′،4،4′- أوكسي ثنائي فتاليك

ثنائي أنهيدريد 3،3′،4،4′- بنزوفينون

ثنائي أنهيدريد 1،4- بيس (3،4- ثنائي كربوكسيل فينوكسي)- بنزين

ثنائي أنهيدريد 1،3- بيس (2،3- ثنائي كربوكسيل فينوكسي)- بنزين

ثنائي أنهيدريد 4،4′- بيس (3،4- ثنائي كربوكسيل فينوكسي فينيل)- إيزوبروبيليدين

الشكل (15-1): مركّبات ثنائي الأنهيدريد المستعملة في بوليميرات پولي (إيميد)

يُستعمل أنهيدريد حمض 4-(فينيل إيثينيل)-1،2-بنزين ثنائي كربوكسيليك (PEPA) لإدخال زمر وظيفيّة في البولي إيميدات، بهدف جعلها قابلة للإنضاج حرارياً. ويعمل أنهيدريد السيتراكونيك (CA) بالطريقة نفسها. إضافة إلى ذلك تعمل هذه المُعدّلات كعوامل تغطية للنهايات.

مركّبات ثنائي الأمين المستعملة في البولي إيميدات مبيّنة في الشكل (15-3). يمكن اصطناع 4،4′-ثنائي أمينو -3،3′-ثنائي ميثيل ثنائي فينيل ميثان من تكاثف o-تولويدين مع الفورمالدهيد.

أنهيدريد حمض 4-(فينيل إيثينيل)-1،2- بنزين ثنائي كربوكسيليك

أنهيدريد سيتراكونيك

أنهيدريد ناديك

الشكل (15-2): مُعدّلات لبوليميرات بولي (إيميد)

4،4′- أوكسي ثنائي الأنيلين

m- فينيلين ثنائي الأمين

4،4′- ثنائي أمينو -3،3′- ثنائي ميثيل ثنائي فينيل ميثان

p- فينيلين ثنائي الأمين

1،4- بيس (4- أمينو فينوكسي)- بنزين

2،2′- بيس (4-(4- أمينو فينوكسي) فينيل) بروبان

6- أمينو -1-(4′- أمينو فينيل)-1،3،3- ثلاثي ميثيل إندان

الشكل (15-3): مركّبات ثنائي الأمين

يُستعمل 6-أمينو-1-(4′-أمينو فينيل)-1،3،3-ثلاثي ميثيل إندان (DAPI) في بوليميرات PI القابلة للإنضاج. يقبل بوليمير پولي (حمض أميك) وبوليمير PI، مع DAPI في سلسلته الرئيسيّة ونهايات مغطاة بكِسَر آليل ناديك، الانحلالَ في مذيبات عضويّة قطبيّة بتراكيز مرتفعة جداً[15]. تُظهر بوليميرات PI الناتجة متانة ممتازة. ولقد أُشير إلى أنّ بوليميرات PI على قاعدة 4,4'-ODPA وبيس[4-(p-أمينو-فينوكسي)فينوكسي] ثنائي ميثيل سيلان تتمتّع بانحلاليّة جيّدة، وبقدرة على تكوين أغشية[16].

2.15. البلمرة والتصنيع

هناك طرق متعدّدة لاصطناع بولي إيميدات. أكثرها شيوعاً هو اصطناعها من ثنائيات أنهيدريد وثنائيات أمين. هناك أيضاً سيرورات تجاريّة تستعمل ثنائيات الأنهيدريد ومركّبات الإيزوسيانات للحصول على PI.

1.2.15. الطريق التقليدي

يمر اصطناع PI بمرحلتين. في المرحلة الأولى يجري تكوين پولي (حمض أميك) من ثنائي الأنهيدريد وثنائي الأمين. ويُستعمل في المرحلتين N-ميثيل-2-بيروليدون (NMP) بصفته مذيباً.

في المرحلة الثانية، يُنزع الماء من پولي (حمض أميك) ليتحوّل إلى PI. أثناء عمليّة إيميدة پولي (حمض أميك) يتولّد ماء، ويمكن نزع الماء بطرائق عدّة:

1. التسخين حتّى $250^{o}C$. تُسمّى هذه السيرورة باسم نزع الماء حراريّاً.
2. نزع الماء آزيوتروبيّاً. إذ يُستعمل مذيب آزيوتروبي مثل التولوين أو الكزيلين لنزع الماء.
3. نزع الماء كيميائيّاً. بوجود أنهيدريد أسيتيك، تتقدّم عمليّة الإيميدة عند درجة حرارة $100^{o}C$.

وعند استعمال ثنائيّات أمين عالية الأساسيّة، مثل ثنائيات الأمين الأليفاتية الحلقيّة بصفتها مونوميرات ثنائيّة الأمين، يتكوّن ملح بتفاعل تعديل قبل تكوّن پولي (حمض أميك) حين تمتزج ثنائيات الأمين الأليفاتية الحلقيّة مع ثنائيات أنهيدريد الحمض وتترسّب. ولأن

هذا الملح يكون في حالة مستقرّة، يكون من غير الممكن تكوين پولي (حمض أميك) بتفاعل بلمرة، ولا إيميدة پولي (حمض أميك) بالتفاعل مع عامل تَمَيُّهٍ.[17]

عندما يُنزع الماء كيميائياً، يُضاف مُحفّز أساسي مثل ثلاثي إيثيل أمين أو بيريدين أو β-بيكولين أوإيزوكينولين وأنهيدريد أسيتيك. يُنزع الماء المُتولّد من تفاعل الإيميدة كيميائياً بالتفاعل مع أنهيدريد حمض. إلا أن هذه الطريقة تتطلّب سيرورة لتنقية مزيج التفاعل وإزالة المواد الباقية مثل الأمينات الثالثية وأنهيدريدات الأسيتيك من المنظومة.

بعض بوليميرات PI لا تقبل التشغيل. وعندما تؤدّي مرحلة نزع الماء النهائيّة إلى صنع مواد غير قابلة للتشغيل بعد ذلك، يبقى ممكناً صبُّ مُعظم المادة الوسطيّة في أغشية من محاليل الصبّ.

2.2.15. طريق الإيزوسيانات

هو طريق بمرحلة واحدة يتضمّن تفاعل ثنائي أنهيدريد الحمض وثنائي إيزوسيانات. تتطلّب هذه الطريقة عادة التسخين حتى $250^{o}C$، تحت ضغط عادي لإتمام الإيميدة بسبب التفاعليّة المنخفضة لثنائي أنهيدريد الحمض إزاء ثنائي الإيزوسيانات[17].

يجري مزج ثنائي الإيزوسيانات و ثنائي أنهيدريد الحمض بكميّات متساوية موليّاً، وذلك بعد حلّها بمذيب مناسب. يجري مزج ثنائي أنهيدريد 3،3′،4،4′-بنزوفينون (4,4'-BTDA) عند درجة حرارة الغرفة مع ثنائي فينيل ميثان ثنائي إيزوسيانات باستعمال N،N-ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) بصفته مذيباً ثُمّ يُسخّن تحت الخلاء حتى $210^{o}C$. نحصل على بوليمير PI ذي وزن جزيئي قدره 50000 دالتون، ودرجة حرارة انتقال زجاجي قدرها $250^{o}C$.

لإنقاص زمن التفاعل بين ثنائيات الإيزوسيانات وثنائيات الأنهيدريد، يمكن اختيارياً استعمال مُحفّزات مثل مركّبات ميثوكسيد معدن قلوي[19]، أو فلوريد معدن قلوي مجتمعة مع ملح أونيوم رباعي[20]. إلاّ أنّه لا يُنصح باستعمال المُحفّزات لإنتاج الخيوط التي يجب أن تتمتّع بمميّزات جيدة[21].

تُصنع بعض الألياف والأقمشة غير المنسوجة تجارياً بطريق الإيزوسيانات مثل P84[22]. في حالة هذه العائلة، يُستعمل 4,4'-BTDA وPMDA بصفتهما مُركّبات ثنائي

الأنهيدريد، ويُستعمل ثنائي إيزوسيانات التولوين وثنائي إيزوسياناتو ثنائي فينيل ميثان بصفتهما مركّبات ثنائي إيزوسيانات [23].

3.2.15. الطريق المائي

يمكن استعمال الماء بصفته مذيباً لاصطناع PI. ولقد أقيم الدليل على طريق الاصطناع هذا لإنتاج بوليميرات PI تجاريّة [18].

بعكس الطريق التقليدي، يمر الطريق المائي عبر مركّبات طليعيّة من ملح كربوكسيلي وملح أميني. في المرحلة الأولى من الاصطناع يجري تقطير مرتد في الماء لثنائي الأنهيدريد لحلمهته حلمهة كاملة. وبعد التبريد إلى درجة حرارة الغرفة، يُعدّل المحلول المائي من حمض ثنائي الكربوكسيليك بملح ثنائي الأمين الموافق فيتكوّن ملح. ويترسّب الملح من المحلول المائي. يُجفّف الراسب ويُسخّن إلى درجة حرارة $180^{o}C - 220$ لنزع الماء وتكوين منتج PI النهائي [24,18].

يبيّن الجدول (2-15) المنتجات التي جرى إنتاجها بالطريق المائي. وفعلياً، لا يمكن تمييز الطيف تحت الأحمر (IR) لمركّب Ultem®1000 المتوفّر تجارياً عن ذلك الموافق للنوع المُنتج بالطريق المائي [18].

يقدّم الماء فوائد بيئيّة واقتصاديّة. ولكن تظهر نقطة سيّئة لهذه الطريقة، بسبب كونها تُنْجَز في خطوة واحدة. فالطريق المائي لاصطناع بولي(إيميد) يُنتج مركّبات غير قابلة للتشغيل، إذا كان البولي إيميد الناتج غير قابل للانحلال أو الانصهار [25]. بدلاً من ذلك يمكن استعمال مونوميرات مُفَلورة للحصول على منتجات قابلة للتشغيل ومستقرّة عند درجات الحرارة العالية. وإلاّ يمكن إنتاج منتجات وسطيّة منخفضة الوزن الجزيئي تتصلّد حرارياً.

الجدول (2-15): بوليميرات پولي (إيميد) مُنتجة بالطريق المائي [18]

ثنائي أنهيدريد	ثنائي أمين	النوع
4,4′-BTDA	TDA	P84
4,4′-BPADA	MPD	Ultem®1000
4,4′-BPDA+PEPA	3،4′- أوكسي ثنائي أنيلين +APB	PETI-5

الشكل (15-4): البلمرة بالإزاحة النيوكليوفيلية

4.2.15. البلمرة بالإزاحة النيوكليوفيلية

تبدأ البلمرة بالإزاحة النيوكليوفيلية من مركّبات البيس إيميد المونوميريّة، التي جرى فيها استبدال هالوجين على الحلقة العطريّة. تُوسّع سلسلة مركّبات البيس إيميد عند الحلقة العطريّة باستعمال مركّبات بيسفينول. يُبيّن الشكل (15-4) مُخطّط هذه السيرورة.

5.2.15. الإيميدة التبادليّة

يعود تفاعل الإيميدة التبادليّة (Transimidization) للحصول على بوليميرات PI إلى بدايات تصنيع PI. إلا أنه في البداية جرى الحصول على بوليميرات منخفضة الوزن الجزيئي. يبيّن الشكل (15-5) تفاعل الإيميدة التبادليّة.

لقد جرى صقل مفهوم الإيميدة التبادليّة[26]. يشتمل هذا الطريق على تفاعل أنهيدريد 4-هالو رباعي هيدروفتاليك مع أمين أوّلي مُنشِّط مثل 2-بيريديل أمين للحصول على 4-هالو رباعي هيدروفتال إيميد. تدعم الزمرة المُنشِّطة إمكانيّة عطرنة لاحقة. تتأثّر العطرنة تأثراً كبيراً بالاختيار المناسب للمُحفّز. يُعطي الكربون المُنشّط المُعالج بمركّبات النحاس مردوداً في جوار 90 في المئة. يجري قَرن 4-هالو رباعي هيدروفتال إيميد بالتفاعل بملح ثنائي الصوديوم من أحد مركّبات البيسفينول لنحصل على بيس إيميد. ويمكن عندئذ مُعالجة البيس إيميد مباشرة بثنائي أمين لنحصل على بوليميرات پولي (إيثر إيميد).

الشكل (15-5): تفاعل الإيميدة التبادليّة

6.2.15. توضيع الأبخرة كيميائياً

إن توضيع الأبخرة كيميائياً (CVD) هي تقنيّة أنيقة لوضع طلاءات بوليميريّة على ركائز متنوّعة بدون استعمال مذيبات [27]. إلا أن التجهيزات المطلوبة أكثر تعقيداً مقارنة بالتقنيات التقليديّة. تُستعمل تقنية توضيع الأبخرة كيميائياً في فروع متنوّعة من الصناعة لأجل الطلاءات الواقية والمُقاومة للتأكّل.

يمكن توضيع أغشية من بولي (حمض أميك) وPI بطريقة توضيع الأبخرة كيميائياً. يجري تبخير مونوميرات ثنائي الأنهيدريد وثنائي الأمين في آن معاً. السيرورة جافّة تماماً بطبيعتها. يجب التحكّم بمعدّل التبخير للحصول على كميّات المواد التي سيجري توضيعها وفق النسب الستوكيومتريّة (التفاعلية) المناسبة [28].

تُبدي البوليميرات PI التي نحصل عليها بتوضيع الأبخرة كيميائياً خواص شدّ أفضل ونفاذيّة للغاز أخفض، وذلك مقارنةً بعيّنات جرى الحصول عليها من صبّ المحاليل. يرجع ذلك إلى تفاعلات تشبيك تصالبي في بوليمير PI الذي نحصل عليه بتوضيع الأبخرة كيميائياً [29]. ولقد جرت مناقشة تفاصيل بنية تجريبيّة حديثة في الأدبيات [30].

الشكل (6-15): تفاعل مركّبات بيفينول مُعاقة مع ثنائي أمين [31]

7.2.15. مركّبات البيفينول المُعاقة

من الممكن اصطناع ثنائيات أنهيدريد بيفينول ابتداء من موافقاتها من مركّبات البيفينول المُعاقة بقوة. ينتج من التفاعل مع ثنائيات الأمين بوليميرات PEI عالية الوزن الجزيئي، انظر الشكل (6-15). تقبل بوليميرات PEI التي نحصل عليها بهذه الطريقة الانحلال في تنوّع من المذيبات العضويّة، وتُبدي درجات حرارة انتقال زجاجي مرتفعة [32,31].

8.2.15. بوليميرات بولي (إيزوإيميد)

يبيّن الشكل (7-15) كِسرة إيزوإيميد وتفاعل تكوّن الإيزوميرات. يمكن تحويل بوليميـــرات بولي (حمض أميك) إلى بولي (إيزوإيميد) باستعمـــال مركّبات كاربو ثنائـــي الإيميد، أو أنهيدريد ثلاثي فلورو أسيتيك [33].

الشكل (7-15): تفاعل تكوّن الإيزومير إيميد من الإيزوإيميد

تلقّت بوليميرات پولي (إيزوإيميد) الاهتمام بصفتها بوليميرات وسيطة لبوليميرات PI، لأنّ إغلاق الحلقة في بوليمير پولي (حمض أميك) يجري بسرعة أكبر مع مركّبات كاربو ثنائي الإيميد، مثل ثنائي حلقي هكسيل كاربو ثنائي إيميد، وذلك مقارنةً بأنهيدريد الأسيتيك [34]. إلاّ أنّ استعمال مركّب كاربو ثنائي الإيميد يؤدّي حصرياً إلى كِسَر إيزوإيميد في حين يؤدي استعمال أنهيدريد الأسيتيك إلى الإيميد العادي. ولكن بالمعالجة بعوامل التماكب المُناسبة، مثل 1-هيدروكسي بنزو تريازول، أو 3-هيدروكسي-1،2،3-بنزوتريازين-4-أون، يمكن تحويل الإيزوإيميد إلى الإيميد. هذه التقنيّة مناسبة لاصطناع راتنجات مال إيميد السائلة المتصلّدة حرارياً.

إنّ بوليميرات پولي (إيزوإيميد) أكثر انحلالاً من بوليميرات PI القريبة منها، وكذلك فإنّ لزوجة صهارتها أكثر انخفاضاً. لهذا السبب يجري استعمالها على نحو مقصود كصفّ بديل عن بوليميرات PI. فمثلاً يمكن توسيع سلسلة بوليمير پولي (إيزومال إيميد) بمونومير پولي (نيوكليوفيلي)، مثل پولي (ثيول) أو پولي (أول) أو پولي(أمين)[35].

9.2.15. بوليميرات پولي (إيميد) المُحمّلة بالوظائف

1.9.2.15. أنواع PETI

عندما تُضاف مُركّبة وحيدة الوظيفة إلى المزيج المونوميري ينخفض الوزن الجزيئي. إن PEPA مركّب يحمل زمرة أنهيدريد واحدة وزمرة فينيل إيثينيل واحدة أيضاً. تتفاعل زمرة الأنهيدريد مع زمرة الأميد وتعمل كموقِف للسلسلة أثناء التكاثف. وفي مرحلة لاحقة، تكون زمر الفينيل إيثينيل المتدلية جاهزة للإنضاج الحراري. بالطريقة نفسها، يمكن استعمال أنهيدريد الناديك بصفته مُعدِّلاً تفاعلياً [36].

الجدول (3-15): نقاط انصهار بوليميرات PETI [14]

نوع PETI	نقطة الانصهار [°C]
3،4′-بيس [4-(فينيل إيثينيل) فتال إيميدو] ثنائي فينيل إيثر PEPA-3,4′-ODA	297
N،N′-[2،2-(4-فينوكسي فينيل) سداسي فلورو إيزوبروبيليدين]-بيس-(4-فينيل إيثينيل فتال إيميد) PEPA-4-BDAF	260
N،N′-(4،4′-ثنائي فينيلين إيثيلين) بيس (4- فينيل إيثينيل فتال إيميد) PEPA-4,4′-MDA	285
N،N′-(1،4-فينيلين) بيس (4- فينيل إيثينيل فتال إيميد) PEPA-p-phenylenediamine	296
N،N′-(1،3-فينيلين) بيس (4- فينيل إيثينيل فتال إيميد) PEPA-m-phenylenediamine(MPD)	248
N-[4-(3-فينوكسي)-4′-فينيل إيثينيل بنزوفينون]4′- فينيل إيثينيل فتال إيميد PEPA-APDE	167

تُبدي المواد المبنيّة على هذا المبدأ لزوجة صهارة منخفضة. وهي مستقرّة لعدّة ساعات عند $210-275^{o}C$. ولا يحدث الإنضاج الحراري لزمرة الفينيل إيثينيل إلى أيّ درجة محسوسة تحت درجة حرارة $300^{o}C$. يحدث الإنضاج الحراري عند $300-350^{o}C$. تتفاعل زمر الفينيل إيثينيل لتوفّر منظومة راتنج متشابك[37].

يمكن استعمال مونوميرات الإيميد المنتهية بمركّب فينيل إيثينيل (PETI) كمُمددات تفاعليّة لأوليغوميرات PETI القابلة للتشغيل بالصهارة[14]. يبيّن الجدول (3-15) نقاط انصهار مثل هذه المونوميرات.

يمكن إنقاص لزوجة أوليغوميرات PETI بمزجها مع مونوميرات PETI. تمتلك الأوليغوميرات أوزاناً جزيئيّة في المجال $2000-5000$ دالتون.

في حالة بوليميرات PI على قاعدة ثنائيات الأنهيدريد 4,4′-BTDA و 3،3′،4،4′-بيفينيل (4,4'-BPDA)، تُبدي تلك التي تنتهي بأنهيدريد 4-(1-فينيل إيثينيل)1،8-نفتاليك (PENA) خواص أفضل مقارنةً بـــ PEPA[38]. يمكن إنضاج الأوليغوميرات المشتقّة من PENA عند درجات حرارة أخفض، وتُبدي البوليميرات الناضجة استقراراً أفضل إزاء التحلّل المائي من تلك الموافقة لـ PEPA.

2.9.2.15. أنواع أنهيدريد السيتراكونيك

تُؤسّس أنواع أخرى من الراتنجات ذات اللزوجة المنخفضة المناسبة للتشغيل بالقولبة بانتقال الراتنج، وسكب الراتنج، على قاعدة 4,4′-BPDA و2،2′-بيس (4-(4-أمينو فينوكسي)فينيل)بروبان وCA[39]. يُستعمل مول واحد من 4,4′-BPDA ويجري تغذية بقيّة المركّبات بكميات قدرها مولين.

وهكذا، يتكوّن مركّب بنيتُه $CA-BAPP-BPDA-BAPP-CA$. نهايات الأوليغومير مغطاة بكِسَر CA. تُبدي راتنجات PI درجات حرارة انصهار حوالى $150-175^{o}C$. لزوجة الصهارة عند $200^{o}C$ هي أقلّ من $2000\,cP$. يجري إنضاج الوحدات ذات النهايات المغطاة عند $330-350^{o}C$. يمكن تحضير مواد مركّبة مقواة بنسيج كربوني من هذه المواد.

3.9.2.15. أنواع الإيزوسيانات

يمكن توسيع بوليميرات PI العطريّة ذات زمر أنهيدريد نهائيّة بمفاعلتها مع مركّبات بولي إيزوسيانات عطريّة[40].

10.2.15. مركّبات بيس (مال إيميد)

إنّ راتنجات بيس (مال إيميد) هي أكثر راتنجات PI المتصلدة حرارياً شيوعاً. إن تنوّعاً واسعاً من هذه الراتنجات معروف. تشتهر تركيبات البيس مال إيميد المتصلدة حرارياً المتوفرة تجارياً بارتفاع معامل مرونتها، ومقاومتها الممتازة للتفكّك الحراري.

ومن ناحية أخرى، تشتهر تركيبات التصلّد الحراري هذه بهشاشتها[41]. تمكن الاستفادة أكثر من صف البيس مال إيميد المتصلّد حرارياً، من خلال صياغات أقلّ هشاشة تحتفظ بالخواص الحراريّة وتلك المتعلّقة بالمرونة.

يمكن تحقيق تحسين في أداء بوليميرات التصلّد الحراري من المال إيميد عبر دمج مركّبات مال إيميد موسّع بإيميد. يجري تحضير مركّبات المال إيميد بيسر من تكاثف الأنهيدريدات المناسبة مع ثنائيات الأمين المناسبة لتعطي مركّبات منتهية بأمين. وبعدئذ تُكاثَف هذه المركّبات مع فائض من أنهيدريد الماليك لتعطي مركّبات مال إيميد موسّعة بإيميد.

11.2.15. بوليميرات بولي (إيميد سلفون)

يمكن جمع الخواص المرغوبة من بوليميرات PI وبوليميرات بولي(سلفون) في راتنج واحد، كما في حالة بولي (إيثر إيميد سلفون)[4]. تمتلك هذه الراتنجات مستويات منخفضة من أنواع طيّارة متبقّية، ومستويات منخفضة من الزمر التفاعليّة. لذلك يمكن تحضير سلع من هذه الراتنجات، تكون بشكل أساسي خالية من الفراغات والفقاعات والتباعدات والعروق، وغير ذلك من العيوب. يبيّن الجدول (15-4) المونوميرات التي تُدخِل زمر السلفون في البوليمير.

يمكن تحضير بوليميرات بولي(إيثر إيميد سلفون) مع أنواع طيّارة متبقّية بتركيز أخفض من 500 ppm. تمتلك الراتنجات مُقاومة حراريّة، وإمكانيّة تشغيل صهارة جيّدتين.

الجدول (15-4): مونوميرات ذات زمر سلفون[4]

ثنائيات الأنهيدريد
ثنائي أنهيدريد 4،4′-بيس (3،4-ثنائي كربوكسي فينوكسي) ثنائي فينيل سلفون
ثنائي أنهيدريد 4،4′-بيس (2،3-ثنائي كربوكسي فينوكسي) ثنائي فينيل سلفون
ثنائيات الأمين
ثنائي أمينو ثنائي فينيل سلفون
بيس (أمينو فينوكسي فينيل)-سلفون

3.15. الخواص

يُستعمل PI استعمالاً واسعاً بصفته مادّة واقية، أو مادّة عازلة في حقل الإلكترونيات نظراً إلى خواصه الجيّدة، مثل مقاومته الميكانيكيّة العالية، ومقاومته الحراريّة العالية، ومقاومته للمذيبات. يُبيّن الجدول (15-5) بعض الخواص الفيزيائيّة المُختارة لبوليمير PEI مُتلدّن حرارياً. يجري الحصول على أولتيم ®Ultem من ثنائي أنهيدريد بيسفينول A وMPD. إن درجة حرارة انتقاله الزجاجي هي $217^{\circ}C$. يجب تأكيد وجود الكثير من أنواع راتنجات PI المختلفة ذات الخواص المتباعدة. لذلك فالمعطيات في الجدول (15-5) ليست مُمثّلة لكامل صف بوليميرات PI.

الجدول (5-15): خواص Ultem® 1000 [48]

الخاصّة	القيمة	الواحدة	المقياس
الكثافة	1.27	$g\,cm^{-3}$	ASTM D792
معدّل انسياب الصهارة (MFR) [a]	9.0	g/10 min	ASTM D1238
امتصاص الماء، 24 ساعة	0.25	%	ASTM D570
امتصاص الماء عند التوازن (23°C)	1.3	%	ASTM D570
معامل الشد	3590	MPa	ASTM D638
مقاومة الشد عند الخضوع	110	MPa	ASTM D638
استطالة الشد عند الخضوع	7	%	ASTM D638
استطالة الشد عند الكسر	60	%	ASTM D638
معامل الانحناء [b]	3520	MPa	ASTM D790
مقاومة الانحناء عند الخضوع [b]	165	MPa	ASTM D790
نسبة بواسون	0.36		ASTM E132
مقاومة حتّ تابر (Taber) [c]	10.0	mg	ASTM D1044
صدم أيزود المثلوم (23°C)	53.4	$J\,m^{-1}$	ASTM D256
صدم أيزود غير المثلوم (23°C)	1330	$J\,m^{-1}$	ASTM D256
عكس صدم أيزود المثلوم [d]	1300	$J\,m^{-1}$	ASTM D256
صدم غاردنر (Gardner) (23°C)	36.6	J	ASTM D3029
قساوة روكوِل(Rockwell) (سُلّم M)	109	J	ASTM D785
DTUL 66psi، غيرالمعالج حرارياً [e]	210	°C	ASTM D648
DTUL 264psi، غيرالمعالج حرارياً [e]	201	°C	ASTM D648
نقطة تليُّن ڤيكات (Vicat)	219	°C	ASTM D1525
الموصليّة الحراريّة	0.22	$W\,m^{-1}K^{-1}$	ASTM C117
الممانعة النوعية الحجميّة	1.0×10^{17}	$\Omega\,cm$	ASTM D257

(337°C/6.6kg) [a] (100 mm Span) [b] (1000 Cycles) [c] (3.20 mm) [d] (6.40 mm) [e]

كثيراً ما تُستعمل بوليميرات PEI بصفتها مواد عازلة للدارات المتكاملة والدارات المطبوعة لتميّزها في مقاومة الحرارة، وخواص العزل الكهربائي والخواص الميكانيكيّة. ومع ذلك يمكن تحسين الخواص الكهربائيّة بالمزج مع بولي (إيثر الفينيلين)، الذي يمتلك سماحيّة نسبيّة منخفضة، ولكنّه بالمقابل سيّئ من جهة مقاومته الميكانيكيّة، وقابليّته للقولبة، ومقاومته للحرارة. بدلاً من ذلك، فقد جرى تطوير أنواع من PEI ذات سماحيّة نسبيّة

ومُعامل تبديد عزل كهربائي منخفضَين[42]. وتتمثّل مُقاربة أخرى بتوفير مواد PI مساميّة[43]. يُحسّن إدخال زمر ثلاثي فلورو ميثيل جانبيّة إلى السلسلة الرئيسيّة الخواص البصريّة[44]. إنّ بوليميرات PI حسّاسة للتحلّل المائي[45]. وهناك عدّة أنواع من PI تقبل الامتزاج فيما بينها[47,46].

إنّ الخلائط القابلة للامتزاج في الغالب مهمّة لأنها تُسهّل تصنيع المنتجات النهائيّة. يُبيّن الجدول (15-6) الخلائط القابلة للامتزاج الشائعة من PI مع بوليميرات أخرى. تمكن زيادة انحلاليّة بوليميرات PI بإدخال كِسَر مرنة في السلسلة الرئيسيّة.

الجدول (15-6): خلائط PI القابلة للامتزاج أو القابلة للامتزاج جزئياً

بولي(إيميد)	بوليمير آخر	المراجع
Matrimid®5218	Torlon®4000T	49
Matrimid®	بولي بنزيميدازول	50
Matrimid®5218	بولي(إيثر سلفون)	51
(ODA+4,4'-ODPA) YS-30	بولي(إيثر إيثر كيتون)	52
(Ciba) XU-218	PEI	53

4.15. إضافات خاصّة

تُعرَف راتنجات PEI بارتفاع درجات حرارة التشوّه الحراري، وارتفاع درجات حرارة انتقالها الزجاجي، وهذا ما يجعل استعمالها كطلاءات أو سلع مقولبة أو موادّ مركّبة، أو ما شابه ذلك، أمراً جذّاباً حيث تكون مقاومة درجات الحرارة المرتفعة أمراً مرغوباً. ولكن نظراً إلى ارتفاع درجة حرارة الانتقال الزجاجي وارتفاع لزوجة الصهارة، فإنّه من الصعوبة بمكان تشغيل بوليميرات PEI وصولاً إلى المنتج النهائي. إذ يجب إجراء القولبة والبثق والبخ وغير ذلك عند درجات حرارة عالية لتلدين راتنج PEI. هناك خاصّتان تحدّان من استعمال تركيبات PEI، وخصوصاً في تطبيقات القولبة بالحقن، هما تحرير القالب وتدفّق الصهارة[54]. إن ارتفاع تدفّق الصهارة أمرٌ أساسي لتحقيق دورات قولبة سريعة، ولقولبة أجزاء معقّدة. ولقد جرى تطوير عوامل تحرير القوالب، مثل حمض الستياريك. تُحسّن هذه الإضافة أيضاً خواص التدفّق.

لقد جرى استعمال ألياف الكربون لجعل مزائج PEI وپولي (ترفتالات الإيثيلين) ناقلة كهربائياً. تُظهر مثل هذه التركيبات استقراراً بُعدياً جيّداً عند درجات حرارة مرتفعة، وخصوصاً عند تسخينها تسخيناً سريعاً باستعمال الإشعاع الكهرطيسي، وهذا ما يجعلها مفيدة في القطع والعمليات التي يكون فيها التجميع السريع أمراً مهمّاً[55].

5.15. تطبيقات

1.5.15. الرغويات

تُستعمل الرغويات من PI [56]:

- في وصل المعادن إلى المعادن أو المعادن إلى بنى من مواد مركّبة،
- وبصفتها رغويات إنشائية، ذات جساءة إنشائية متزايدة دون زيادة كبيرة بالوزن،
- ومواد عازلة منخفضة الكثافة للتطبيقات الحراريّة أو الصوتيّة.

في الأصل كانت هناك ثلاثة طرق معروفة لإنتاج الرغويات من پولي (إيميد) [57]:

1. يُسخّن مزيج مونوميري مكوّن من إسترٍ لحمض بنزوفينون رباعي كربوكسيليك ومن بولي أمين، مع محتوى قدره 9 في المئة من موادّ طيارة إلى درجة حرارة حرجة يجري عندها تكوّن الرغوة بالتزامن مع بلمرة مركِّبات رباعي الكربوكسيليك والبولي أمين حتّى تتكوّن رغوة PI [58].
2. يُضاف مزيج من ثنائيات الأمين إلى محلول كحولي من نصف الإستر لحمض بنزوفينون رباعي كربوكسيليك، ويجرى التفاعل حتّى يتكوّن سائل ثقيل. يُسخّن هذا السائل ليتكوّن مركّب طليعي لراتنج PI. يُطحن المركّب الطليعي إلى مسحوق يُنثر على رُقاقة ألمنيوم موضوعة على صفيحة ألمنيوم ويُسخّن حتّى $315^{\circ}C$ [59,57].
3. يمكن استعمال الأمواج المكرويّة لتحويل طليعي PI إلى بنية خلويّة، يجري بعد ذلك إخضاعها لعمليّة إنضاج نهائيّة في فرن حراري.

تستعمل بعض طرائق صنع رغويات PI محاليل ثنائيات الأمين وثنائيات الأنهيدريد أو مشتقات ثنائيات الأنهيدريد في مذيب كحولي ألكيلي منخفض الوزن الجزيئي. يجري بعدئذ معالجة محاليل المواد الطليعيّة أو مساحيقها لتكوين الرغويات عبر طرد الماء والكحول أثناء عمليّة الإيميدة الحراريّة. تتطلّب بعض هذه السيرورات تطبيق أمواج مكرويّة لاستهلال سيرورة تكوّن الرغوة.

يمكن بترغية محلول إيزوسيانات تحضير رغويات بمجال واسع من الكثافات، وخصوصاً منخفضة الكثافة منها، مع التركيبة المرغوبة من الخواص الميكانيكيّة، ومقاومة اللهب. يجري تحضير محلولين، يحتوي أحد هذه المحاليل على ثنائي الأنهيدريد، ومحفّزات لترغية الإيزوسيانات وغير ذلك من المكوّنات، مثل عوامل النفخ ومبطّئات اللهب. ويحتوي المحلول الآخر على الإيزوسيانات. المذيب المفضل هو DMF. عندما يجري مزج المحلولين، يبدأ تكوّن الرغوة. تتكوّن رغوة PI بتسخين الرغوة في فرن أمواج مكرويّة [56]. ونحصل على رغويات صفراء ساطعة.

1.1.5.15. الهلاميات الهوائية

الهلاميات الهوائيّة (Aerogels) هي مواد صلبة تتكون من شبكة عالية المساميّة من مسامات ذات قياسات مكرويّة وميزويّة. يمكن للمسامات في هلاميات هوائيّة أن تكوّن أكثر من 90 في المئة من الحجم عندما تكون كثافتها حوالى $0.05\,g\,cm^{-3}$. يجري عموماً تحضير الهلاميات الهوائيّة بتقنيّة تجفيف فوق الحرج، أي سيرورة محلول-هلام، لإزالة المذيب من الهلام. تجري السيرورة بطريقة لا يمكن فيها أن يحدث تبخّر للمذيب، ومن ثَمّ لا يحدث أي تقلّص.

يُحضّر هلام هوائي في ثلاث مراحل [60]:

1. حلٌ المادّة الحلولة في المذيب.
2. تكوّن المحلول المعلّق (sol) وتكوّن الهلام.
3. إزالة المذيب بدون أن يتسبب ذلك بانهيار المسامات.

تُنتَج هلاميات PI الهوائيّة باصطناع بوليمير PI عالي التمديد في مُذيب. ثُمّ يُستبدل ثنائي أوكسيد الكربون فوق الحرج بالمذيب. وعندما لا يكون المذيب قابلاً للامتزاج مع ثنائي أوكسيد الكربون فوق الحرج، يمكن الاستعاضة عنه بأي مذيب يقبل الامتزاج مع

ثنائي أوكسيد الكربون فوق الحرج. ويمكن إجراء إنضاج لاحق قبل استبدال ثنائي أوكسيد الكربون فوق الحرج أو بعده.

إنّ هلاميات PI الهوائيّة مناسبة للاستعمال كمواد للعزل الحراري مع درجات حرارة خدمة تتراوح بين درجات الحرارة الفائقة البرودة وحتّى $500^{o}C$. ويمكن انطلاقاً من هلاميات PI الهوائيّة اصطناع هلاميات كربون الهوائيّة عند تحلّل هلاميات PI الهوائيّة حرارياً [60].

2.5.15. تقانة الأغشية الفاصلة

تُعتبر بوليميرات PI مواد جذّابة لأغشية فصل الغازات، وذلك بسبب جودة خواص فصلها للغاز وخواصها الفيزيائيّة. ولقد جرت عدّة محاولات لتعديل البنية الكيميائيّة لبوليميرات PI بهدف بناء مواد أغشية عالية النفاذيّة وذات نفاذيّة انتقائيّة. ولقد وُجد أنّ مزائج من PI تُبدي أداءً مُحسّناً في تطبيقات فصل الغازات [23].

يمكن أن تعاني بوليميرات PI تقادماً قاسياً وتدهوراً في الأداء بسبب تكثيفها أو تلدنها. ولقد جرى تقديم دراسة أساسيّة حول التلدّن مع بوليمير PI على قاعدة ثنائي أنهيدريد 4،4′-سداسي فلورو إيزو بروبيليدين ثنائي فتاليك و 2،3،5،6-رباعي ميثيل-1،4- فينيلين ثنائي الأمين، باستعمال CO_2 و N_2 و O_2 بصفتها غازات نافذة[61]. ففي حين تزداد نفاذيّة N_2 و O_2 مع ارتفاع درجة الحرارة، تنخفض نفاذيّة CO_2 مع ارتفاع درجة الحرارة. يُرجَعُ هذا الأثر إلى حقيقة أنّ الانحلاليّة الغازيّة تنخفض مع ارتفاع درجة الحرارة، كما يُلاحظ هذا كثيراً مع البوليميرات الزجاجيّة. تتغيّر النفاذيّة مع الضغط، أو بدقة أكثر مع مُعامل بُعد ضغط الغاز عن ضغط الغاز المثالي (Fugacity). يتميّز الأثر التلديني بمنحن محدّب ذي قيمة صغرى، ويُشار إلى القيمة الصغرى باسم ضغط التلدين.

يوفّر تشبيك بوليمير PI أغشية فصل ذات خواص مضادة للتلدين ومقاومة كيميائيّة جيّدة. يمكن تحقيق التشبيك التصالبي بعدّة طرائق تضمّ [62]:

- تفاعلات تشبيك تصالبي كيميائيّة ضوئيّة (فوتوكيميائية) مُحرّضة بالضوء فوق البنفسجي في بوليميرات PI المحتوية على البنزوفينون،
- تكوين شبكات متداخلة باستعمال مزائج بوليميريّة، يليها مُعالجة حراريّة تحت درجات حرارة مرتفعة.

1.2.5.15. الأغشية المتشبّكة تصالبياً

تؤدي الجزيئات الشجريّة التشعّب المؤسسة على قاعدة ثنائي أمينو بوتان دور عوامل تشبيك تصالبي لأنواع بوليميرات PI المُفلورة، وهي نشطة عند درجة حرارة الغرفة [63,62].

إنّ أنواع PI المبنيّة من 2،4،6-ثلاثي ميثيل-1،3-فينيلين ثنائي الأمين وثنائي أنهيدريد 3،3′،4،4′-بنزوفينون رباعي كربوكسيليك هي بوليميرات قابلة للتشبيك التصالبي فوتوكيميائياً بسبب البنزوفينون المُقحم فيها. إنّه من الأساسي أن ترتبط زمر الألكيل المتدلية بالبنية العطريّة [64]. ولكن أُثير الاعتراض إلى أنّ التشبيك التصالبي الفوتوكيميائي لا يمثّل طريقة عمليّة لصنع أغشية فصل الغاز بثمن مقبول [65].

2.2.5.15. المزائج

غالباً ما تتلدّن المواد البوليميريّة الزجاجيّة عند استعمالها في أغشية فصل الغازات بسبب الامتصاص. يمكن التغلّب على هذا بالمعالجة الحراريّة أو التشبيك التصالبي، ومع أنّ هذه الطريقة لا تؤثّر في انتقائيّة الغشاء، فإنها تخفض النفاذيّة. طريقة أخرى تساعد في جعل التلدين مستقراً هي في استعمال مزائج بوليميريّة، كما جرى إثبات ذلك باستعمال مركّب Matrimid®5218 وبوليمير الإيميد المشترك P84. تُصبح المادّة مستقرة إزاء التلدّن بثنائي أوكسيد الكربون، وتتحسّن الانتقائيّة إزاء مزيج من ثنائي أوكسيد الكربون والميثان [66]. لقد جرى تطوير أغشية ذات ألياف مفرّغة مكوّنة من مزائج من بوليميرات PI ذات مُقاومة مُحسّنة تجاه الهيدروكربونات [67].

3.2.5.15. الأغشية الفاصلة ذات الحاضنة المختلطة

بعكس أغشية الفصل العاديّة، تتكوّن أغشية الحاضنة المختلطة من بوليميرات عضويّة مُتضمَّنٌ فيها جسيمات لا عضويّة مثل الزيوليت، والمناخل الكربونيّة الجزيئيّة، أو جسيمات نانويّة. يُعتقد أنّ أغشية الفصل ذات الحاضنة البوليميريّة تُحقّق أداءً أعلى من الأغشية البوليميريّة التقليديّة. إضافة إلى ذلك يتحسّن الأداء الميكانيكي السيئ للأغشية اللاعضويّة بتضمينها في مصفوفات بوليميريّة طيّعة [68].

لقد جرى تحضير أغشية ذات حاضنة مختلطة مع الزيوليت كجسيمات لا عضويّة، وحاضنات بوليميريّة مثل بولي (أسيتات الفينيل) (PVAc) و Ultem® وMatrimid®. وتصل انتقائيّة الآزوت إلى الأوكسجين إلى ضعفي ما تُحقّقه الأغشية البوليميريّة النقيّة التقليديّة. بوليمير PI أفضل من بوليمير PVAc في الأغشية ذات الحاضنة المختلطة. يعود هذا إلى الانتقائيّة الجوهريّة الأعلى للبوليمير نفسه. يمكن استعمال مركّبات الأمينو سيلان كعوامل تقارن. زمرة الهيدروكسيل زمرة تفاعليّة مع سطح الزيوليت، ويمكن لزمرة الأمينو أن تتفاعل مع زمرة الإيميد [68].

4.2.5.15. أغشية الفصل الكربونية

يمكن تحضير أغشية فصل كربون بالتحلل الحراري لبوليمير كابتون Kapton® عند درجات حرارة مختلفة. يحدث التحلّل الحراري في الخلاء أو تحت دفق من الآزوت. تُبدي أغشية الكربون المُحضّرة عند 1273K وتحت الخلاء أعلى حجم مكروي المسامات. بالمقابل تبدي الأغشية الفاصلة المحضّرة عند 1073K أعلى طاقة امتزاز [69]. يبيّن الجدول (15-7) النفاذيّة الغازيّة، ومُعاملات الفصل لأغشية الكربون.

تعتمد الانتقائيّة التي يجري الحصول عليها بقوّة على طريقة التحلّل الحراري المستعملة، إمّا في الخلاء أو تحت دفق من الآزوت، وعلى درجة حرارة هذه السيرورة. عموماً، تكون الانتقائيّة أفضل بكثير عند إجراء التحلّل الحراري تحت الخلاء. وبالمُقابل، تُبدي الأغشية المُحضّرة تحت دفق من الآزوت نفاذيّة أعلى من تلك المحضّرة في الخلاء عند درجة الحرارة نفسها.

الجدول (15-7): النفاذيّة الغازيّة ومُعاملات الفصل في حالة أغشية الكربون التي يجري الحصول عليها تحت الخلاء عند 1173 K [69]

الغاز	النفاذيّة $mol\,m^{-2}\,s^{-1}\,Pa^{-1}$	المزيج	مُعامل الفصل
He	7.26	He/N_2	558.27
CO_2	0.79	CO_2/N_2	60.87
O_2	0.26	O_2/N_2	19.69
N_2	0.13	CO_2/CH_4	138.53
CH_4	0.006		

5.2.5.15. إغناء الغازات الحيويّة بالميثان

لقد جرى ذكر أغشية لفصل الغازات الحيويّة[70]. تحتوي الغازات الحيويّة الخام على نسبة حوالى 55–65 في المئة من CH_4، ونسبة 30–45 في المئة من CO_2 إضافة إلى H_2O و H_2S. وباستعمال أغشيـــة PI يمكن إغناء المحتوى من CH_4 إلى ما يفوق 90 فـــي المئة.

6.2.5.15. أغشية النفاذ البخاري

إن فصل المزائج الآزيوتروبيّة باستعمال السيرورات التقليديّة مثل التقطير أمرٌ صعب. وبالمُقابل تُعتبر تقنيّة النفاذ البخاري طريقة واعدة بسبب بساطتها واستهلاكها المنخفض للطاقة. تستعمل تقنيّة النفاذ البخاري أغشية لا متناظرة لفصل مزائج سائلة، يبقى السطح الكثيف والانتقائي من الغشاء على تماس مع السائل في حين يُخلّى الجانب المُقابل أو يُجرف بواسطة غاز حامل.

وتتوفر دراسة منهجيّة عن الخواص الفيزيائيّة وعن أداء تقنيّة النفاذ البخاري لأنواع متعدّدة من أغشية PI[71]. في مُعظم أنواع الأغشية التي جرى تحرّيها، تسعى مُعاملات الفصل إلى المزائج نحو الزيادة مع ارتفاع درجة حرارة العمل. ولقد جرى إثبات وجود ارتباط بين التدفّق والمسافة بين السلاسل (التباعد من النمط d). بالمقابل، لا توجد علاقة واضحة بين التدفّق وبين الحجم الجزئي الحرّ.

لقد جرى استعمال مواد PI لإزالة الماء من مزائج ماء/كحول بطريقة النفاذ البخاري[72]. ولقد جرى استعمال الألياف المفرّغة من البوليمير المشترك P84-co-PI[73] مع أغشية البوليمير P84-co-PI المملوءة بالزيوليت[74] في إزالة الماء بالنفاذ البخاري من الإيزوبروبانول. إضافة إلى ما سبق، تُستعمل أغشية من الألياف المفرّغة المُضاعفة الطبقة من البوليمير المشترك P84-co-PI في إزالة الماء من رباعي فلورو بروبانول[75].

7.2.5.15. أغشية التبادل الأيوني

لقد جرى تطوير أنواع PI مُسلفنة ومتشبّكة تصالبياً للاستعمال بصفتها أغشية لتبادل الكاتيونات. تمتلك بوليميرات PI المُسلفنة موصليّة بروتونيّة ممتازة إضافة إلى انخفاض ثمن تحضيرها. يمكن استعمال هذه الأغشية بصفتها أغشية كهرليت بوليميري في خلايا

الوقود الهيدروجينيّة أو ذات الميثانول المباشر، للسيارات الكهربائيّة أو المصادر المحمولة للطاقة الكهربائيّة [76].

يبدأ اصطناع الأمينات ذات زمر حمض السلفوني، مثل حمض 4،4′-بيس (4-أمينو فينوكسي) بنزوفينـــون -3،3′-ثنائي سلفونيـــك وحمض 4،4′-بيس (4-أمينـــو فينيل ثيو) بنزوفينون -3،3′-ثنائي سلفونيك، من 4،4′-ثنائي كلورو بنزوفينون بالسلفنة بحمض الكبريت. وفي المرحلة الثانية يجري قَرْن 4-أمينوفينول بوجود كربونات البوتاسيوم اللامائيّة [77].

وعند استعمال حمض 3،5-ثنائي أمينو بنزويك (DBA) بصفته ثنائي أمين، تتكوّن بوليميرات PI ذات زمر كربوكسيل متدلّية [78]. إنّ زمر الكربوكسيل هذه قابلة للتشبيك بواسطة ديولات خطيّة أليفاتيّة. يعتمد أداء الغشاء بقوّة على طول سلسلة الديولات المتشبّكة. ينتج من سلاسل أطوالها أقصر من أربع ذرات كربون بنية متراصّة للمادّة، في حين تُبدي مُباعدات أطول امتصاصاً للماء وموصليّة بروتونيّة أعلى، مع نفاذيّة أخفض للميثانول وذلك بالمقارنة مع مواد غير متشبّكة.

يمكن تقوية الأغشية بواسطة مواد بولي (رباعي فلورو إيثيلين) (PTFE) مساميّة. على وجه الخصوص يجري تشريب PTFE المسامي ببوليمير PI المُسلفن في محلول من ثنائي ميثيل السلفوكسيد. يزيد PTFE الاستقرار إزاء التحلّل المائي لبوليمير PI [79].

يجب توخي الحذر بشأن الاستقرار في شروط التطبيق الطويل الأمد. فالأغشية ذات الكِسَر الفتاليّة ليست مستقرّة استقراراً مرضياً في شروط خلايا الوقود [80]. يمكن تحسين الاستقرار تحسينا ملموساً باستعمال مونوميرات نفتالينيّة بدلاً من مونوميرات فتاليّة. إلا أن هذه الأنواع صعبة التصنيع والإنهاء.

إن بوليميرات PI حسّاسة للتحلّل المائي بوجه عام. وتتحسّن الحساسيّة بإدخال زمر حمض السلفونيك. تنجم نقطة الضعف إزاء التحلّل المائي من سيرورة أكسدة منشّطة حرارياً [81].

تُظهر الدراسة بالأشعّة تحت الحمراء للأغشية الفاصلة المتضرّرة تدهوراً كيميائياً محسوساً، يُرجَعُ إلى التحلّل المائي لكِسَر الإيميد. حيث تتكسّر السلاسل الرئيسيّة. وإلى جانب تفكّك السلاسل الرئيسيّة، يبدو أنّ سطح الغشاء الذي يواجه الحجرة المصعدية يخضع

لسيرورة مؤكسِدة إضافيّة[80]. يمكن، إلى جانب التحري بالأشعّة تحت الحمراء، تتبّع التفكّك الكيميائي بواسطة قياسات لزوجة[82].

3.5.15. تقانة المُحسّات

يمكن توضيع مسالك نحاسيّة منمّطة على أغشية PI مرنة. تُستعمل هذه التجهيزات في التطبيقات الإلكترونيّة.

باستعمال طابعة مكتب نفّاثة للحبر تقليديّة، يجري بخّ محلول مائي من البالاديوم(II) على سطع غشاء مُعالَج من PI. ثُمّ يجري إرجاع البلاديوم(II) بالمعالجة بواسطة بوروهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$). وأخيراً يجري توضيع طبقة من النحاس بواسطة طلي النحاس اللاكهربائي[83]. تتكوّن معالجة سطح PI بهدف جعله يتقبّل البلاديوم(II) إما من أكسدة قلوية بمركّب $KMnO_4$ عند $80°C$ لمدّة 60 دقيقة، أو ببساطة باستعمال مركّب NaOH عند درجة حرارة الغرفة مدّة اثنتين وسبعين ساعة. تُعطي المعالجة الأخيرة نتائج أفضل. ويمكن إنشاء بنى أبعادها تصل إلى $100\mu m$ مع التصاق جيّد للنحاس.

بأسلوب مُشابه جرى وضع طبقات من أنماط ذهبيّة على ركائز من PI بواسطة الطباعة بالتماس المكروي[84]. في الطباعة بالتماس المكروي، يجري ضغط ختم بوليميري مبلّل بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم على الركيزة من PI، فتصبح المناطق المُعالجة قلوياً من الركيزة مُحبّة للماء وتسعى إلى الإمساك بمحلول البالاديوم(II). وبالطريقة التي وصفناها سابقاً، يجري إرجاع أيونات البالاديوم الملتصقة بواسطة $NaBH_4$، ثُم تُطلى كهربائياً.

لقد جرى تطوير مسارٍ مرنة من PI على هيئة أنساق من المساري المكرويّة بهدف الاستعمال في تطبيقات سبر الكمون الكهربائي في الكائنات الحيّة[85]. يمكن استعمال المساري المكرويّة القابلة للزرع لتسجيل الكمونات الناجمة عن النشاط العصبي، أو الحقول الكهربائيّة الموضعيّة من داخل الدماغ. تتكوّن أنساق PI من طبقات متناوبة من PI والبلاتين. يجري تصنيع هذه التجهيزات بواسطة التخريش بالأيونات التفاعليّة.

يمكن استعمال المواد المركّبة النانويّة المكوّنة من جسيمات نانويّة من Ag المتضمّنة في أغشية رقيقة من PI المُفلوَر بصفتها مُحسّات ضوئيّة للأبخرة العضويّة[86]. مُقارنة بـــ PI العادي، يُبدي PI المُفلور شفافيّة بصريّة مُحسّنة في المجال المرئي. تتكوّن بوليميرات

PI المُفلورة من ثنائي أنهيدريد 4،4′-سداسي فلورو إيزوبروبيليدين ثنائي الفتاليك، ورباعي ميثيل-p-فينيلين-ثنائي الأمين، أو BPDA-′4,4 و1،1-بيس (4-أمينوفينيل)-1-فينيل-2،2،2-ثلاثي فلورو إيثان. وبهدف تحسين مساميّة الأغشية، تُضاف كميّات صغيرة من عامل نفخ مثل آزو ثنائي كربون أميد (ADC) إلى محلول PI قبل صبّه. ثُمّ يمكن إزالة ADC انتقائياً بمعالجة حراريّة. يُسبّب تفاعل المادّة المُحلَّلَة مع الأغشية تغييراً في موضع ذروة امتصاص البلازمون(*) (Plasmon) للجسيمات النانويّة سببه تغيير في وسطي قرينة انكسار الوسط المحيط في المجال المرئي أوفوق البنفسجي القريب.

4.5.15. كهرليتات الحاضنات البوليميريّة

يمكن للكهرليتات المستعملة في بطّاريات الليثيوم أن تكون سائلة أومؤسّسة على قاعدة البوليميرات. إنّ بطّاريات الليثيوم المحتوية على كهرليتات سائلة متوّفرة في الأسواق منذ عدّة سنوات. ويجري إنتاج بطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن ذات الكهرليت السائل إنتاجاً كميّاً لتطبيقات مثل الحواسيب المحمولة، وكمرات التصوير، والهواتف الخلويّة [87]. تمتلك بطّاريات الليثيوم المؤسسة على تقانة الكهرليت السائل بعض النقاط السلبيّة.

يتطلّب الكهرليت السائل عموماً سدّاً محكماً ممّا قد يُسبّب تخفيضاً في كثافة الطاقة, إضافة إلى ذلك، يجري لأسباب تتعلّق بالأمان تصميّم بطّاريات أيونات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن وبطّاريات معدن الليثيوم العاديّة، ذات الكهرليت السائل بحيث تُنفِّسُ تلقائياً عند تعرّضها لشروط إساءة استعمال، مثل ارتفاع كبير في الضغط الداخلي، يمكن أن يكون ناتجاً من سخونة زائدة داخليّة أو خارجيّة. إذا لم تُنفِّس الخليّة تحت الضغط العالي، يمكنها أن تنفجر بسبب كون الكهرليت السائل المستعمل في خلايا الليثيوم السائلة شديد القابليّة للاشتعال.

بديلٌ عن بطّاريات الليثيوم ذات الكهرليت السائل هي تلك ذات الكهرليت البوليميري الصلب. الكهرليتات البوليميريّة الصلبة هي عموماً من النوع الهلامي الذي يحصر المذيب والملح في مسامات البوليمير ليوفّر وسطاً للموصليّة الأيونيّة. يبيّن الجدول (15-8) الكهرليتات البوليميريّة النموذجيّة.

(*) البلازمون هو تكميم لاهتزاز البلازما كما يكون الفوتون تكميماً لاهتزاز الضوء (المترجم).

الجدول (15-8): بوليميرات للكهرليت [87]

البوليمير
بولي(أكسيد الإيثيلين)
بولي(أكريلونتريل)
بولي(ميتاكريلات الميثيل)
بولي(فلوريد الڤينيليدين)
بولي(إيميد)

تعمل الكهرليتات البوليميريّة عموماً كفواصل تفصل بين غشاءَي المهبط والمصعد في البطاريّة.

وبسبب كون كهرليتها مادّة غير طيّارة وهي عموماً لا تتسرّب من البطاريّة في شروط العمل العاديّة، فإنّ بطّارية ليثيوم ذات كهرليت بوليميري هي جوهرياً أكثر أماناً من بطاريّة ليثيوم ذات كهرليت سائل. يلغي الكهرليت البوليميري الحاجة إلى التنفيس وضبط ضغط التغليف اللازمة عموماً لعمل بطاريات الليثيوم ذات الكهرليت السائل.

لقد جرى اصطناع أنواع خاصّة من PI للاستعمال بصفتها كهرليتات بوليميريّة [87]. ولقد وُجِدَ أنّ المُكافئ البوليميري لوسطي قوة العزل الكهربائي يزداد مع ازدياد عدد حلقات الإيميد الموجودة في واحدة الكتلة. يُعتقد أنّ ارتفاع قوة العزل الكهربائي المُكافئة يؤدّي إلى تحسّن التأثيرات المتبادلة للملح، الذي يؤدّي بدوره إلى تحسّن الموصليّة الأيونية للكهرليت ذي الحاضنة البوليميريّة. نحصل على أعلى موصليّة أيونيّة عندما تشكّل المنظومة المكوّنة من PI والملح والمذيب، حاضنةً صافية تامّة التجانس. ويُتوقع أن يؤدّي أيّ انفصال في الطور إلى انخفاض في قيم الموصليّة الأيونية.

5.5.15. الأغشية والطلاءات للتطبيقات الإلكترونيّة

تجد أغشية PI الشفّافة التي لا لون لها تطبيقات في مواد شاشات العرض من البلّورات السائلة أو مواد الاتصالات البصريّة أو مواد أدلّة الموجة أو أغشية وقاية البطّاريات الشمسيّة [88].

من المرجّح أن تتحوّل أغشية PI، أثناء التصنيع، إلى الأصفر أو البنّي بسبب التفكّك الحراري الناتج من تاريخ من المعالجة الحراريّة القاسية. ولكي نتمكّن من صنع أغشية

عالية الشفافيّة ينبغي استعمال تقنيات خاصّة. مثل إقحام ذرات فلور في البنية لجعل المواد أكثر مُقاومة للحرارة. تشتمل طريقة أخرى على اتباع الخطوات التالية في صنع الغشاء[88]:

1. مزج وبلمرة المركِّبة ثنائيّة الأمين ومركّبة ثنائي أنهيدريد الحمض في مُذيب للحصول على محلول حمض بولي أميك،
2. تسخين محلول حمض بولي أميك تحت ضغط منخفض للحصول على راتنج PI،
3. حلّ راتنج PI في مُذيب،
4. صبُّ المحلول وتجفيفه.

يُمكن استعمال أغشية PI المُمَعدَنة في التطبيقات الإلكترونيّة، مثل لوحات الدارات المطبوعة المرنة. تستعمل التقنيات التقليديّة للتصنيع الربطَ باللصق لرقائق النحاس. إلاّ أنّ الحاجة إلى تعليب أكثر كثافة للتجهيزات الإلكترونيّة يتطلّب تخفيضاً أكبر في سماكة هذه الركائز. من الممكن ترذيذ جسيمات معدنيّة على سطح الغشاء PI بسماكة قدرها 20 nm، مكوّنة بذلك طبقة وسطيّة تمهيداً لتكوين طبقة موصلة من النحاس أو من خليطة نحاسيّة[90,89].

تُستعمل راتنجات PI بصفتها طبقات غطائيّة. تُستعمل الطبقة الغطائيّة لحماية الدارات المطبوعة أثناء المُعالجة اللاحقة، وبشكل أساسي عمليات اللحام، ومن العوامل البيئيّة أثناء الاستعمال[91]. يُمكن استعمال بوليميرات PI مجتمعة مع مواد الإبوكسي. إضافة إلى ذلك، يمكن استعمال الإضافات مثل مُبطّئات اللهب على قاعدة الفوسفور، أو مُعزّزات الالتصاق في هذه الصياغات.

يُستعمل PI لتكوين غشاء رَصْفٍ لشاشات البلّورات السائلة (LCD) يمكنه توفير مفعول رصف مستقر ومنتظم لجزيئات البلّورات السائلة[92].

6.5.15. التركيبات الحسّاسة ضوئياً

تُستعمل تركيبات راتنج PI الحسّاسة ضوئياً في أغشية العزل في التطبيقات الإلكترونيّة، مثل تجهيزات أنصاف النواقل وشاشات البلّورات السائلة. وتُعتبر الشفافيّة الزائدة خاصّة مرغوبة في التجهيزات البصريّة. وبشكل أساسي نُفرّق بين:

- الراتنجات من النمط السالب، التي يتشبّك فيها الجزء المعرّض للضوء فيُصبح غير قابل للانحلال،
- والراتنجات الحسّاسة ضوئياً من النمط الموجب، التي تُصبح فيها الأجزاء المُعرّضة للضوء قابلة للانحلال.

تتوفّر في حالة بوليميرات PI راتنجات من النوعين. ولقد جرت الإشارة إلى أنّ الأنواع الموجبة أكثر فائدة من الأنواع السالبة[93]. ففي حالة الأنواع الموجبة لا يكون من المرجّح تكوّن الفقاعات الصغيرة أو الثقوب. أمّا في حالة الأنواع السالبة، فعند التصاق الغبار، لا تتعرّض تلك المنطقة للضوء مما يؤدي لحفرها وتكوّن ثقب.

1.6.5.15. الأنواع السالبة

تُظهر بوليميرات PI بصفتها هذه نوعاً سالباً من الحساسيّة الضوئيّة عند تشعيعها بحزمة ضوئية فعّالة كيميائياً[94].

يُمكن إدخال زمر ڤينيل قابلة للبلمرة في طلائع PI وذلك بمعالجة ثنائيات الأنهيدريد بكحولات محتوية على الڤينيل، مثل 2-هيدروكسي إيثيل ميتاكريلات (HEMA)، وتحويلها إلى كلوريد الأسيل وتكثيفها بثنائيات الأمين مثل DBA[95]. يُبين الشكل (15-8) مُخطّط التفاعل.

في الحقيقة، يُبدي بوليمير طليعي يحتوي على السيلوكسان، خواص التصاق مُحسّنة على الركيزة. يُضاف إلى المزيج في مُذيب مُناسب، بادئٌ ضوئيٌّ ومُحسِّنٌ، مثل كيتون ميتشلر (Michler) و4-ثنائي إيثيل أمينو إيثيل بنزوات. يمكن إضافة إسترات ثنائي أكريلات أعلى بصفتها مونوميرات مشتركة قابلة للبلمرة.

تُصَبُّ التركيبة دوّامياً على ركيزة وتُجفّف. بعد التشعيع تتشبّك المناطق المُشعّعة وتصبح غير قابلة للانحلال. يُظَهَّر الطلاء في محلول مائي من هيدروكسيد رباعي ميثيل أمونيوم. وأخيراً، يُحوّل الغشاء إلى PI بالتسخين حتى $400^{o}C$. وفي هذه المرحلة تتحرّر الزمرة الحساسة للضوء مع تحوّل الطليعي إلى بوليمير PI.

ولقد جرى، اعتماداً على هذا المبدأ، تحضير أنواع أخرى من بوليميرات طليعيّة لـ PI على قاعـــدة PMDA، و4،4′-أوكسي ثنائـــي الأنيلين وHEMA وتوصيفها[96].

يُمكن إدخال البادئ الضوئي مُباشرة في السلسلة البوليميريّة الرئيسيّة. يمتلك مركّب 4،4-بيس[(4-أمينو) ثيــو فينيل]بنزوفينون زمر أمينو وهو حساسٌ ضوئياً في الوقت نفسه.[97]

$$\text{HOR} = \text{HO–CH}_2\text{–CH}_2\text{–O–C(=O)–CH=CH}_2$$

$SOCl_2$

$H_2NR_1NH_2$

الشكل (8-15): بوليميرات طليعيّة لــ PI ذات زمر فينيل متدلّية[95]

2.6.5.15. الأنواع الموجبة

يمكن صنع تركيبة من راتنج PI حسّاسة ضوئياً من النوع الموجب ابتداء من بوليمر PI قابل للانحلال بمذيب، ومركّب بولي(حمض أميك)، ومركّبٍ من نوع o-كينون ثنائي أزيد[98]. يُطلقُ المركّب الأخير زمراً حمضيّة عند تشعيعه بالضوء فوق البنفسجي. تعتمد طريقة التخريش على مبدأ كون المادّة الحسّاسة ضوئياً تُصبح قابلة للانحلال قلوياً عند تعرّضها للتشعيع ويجري حلُّها في محلول قلوي مع راتنج PI، وذلك على الرغم من كون راتنج PI نفسه غير حسّاس ضوئياً[99].

نحتاج في هذا التطبيق لأنواع من PI قابلة للانحلال في مُذيب. ولقد جرى ذكر مُكوّنات خاصّة لمثل راتنجات PI هذه، وهي مُلخّصة في الجدول (15-9)، ثنائيات الأمين مبيّنة في الشكل (15-9)، وثنائيات الأنهيدريد مبيّنة في الشكل (15-10). تُستعمل مثل هذه البوليميرات PI القابلة للانحلال في مُذيب في تركيبات حسّاسة ضوئياً. يجري حلّها في مُذيبات مُناسبة مثل لاكتات الإيثيل وNMP وتُمزج مع بوليمير بولي(حمض أميك). ويُضاف المُركّب الحسّاس ضوئياً إلى المزيج. يولّد المُركّب حمضاً عند التشعيع بالضوء. تسمّى هذه المركّبات أيضاً باسم مولّدات الحمض الضوئيّة. يُحضّر مركّب حساس ضوئياً بتكاثف 4،4′-[1-[4-[1-(4-هيدروكسي فينيل)-1-ميثيل إيثيل]فينيل]إيثيليدين] مع كلوريد 1،2-نفتوكينون-2-ثنائي أزيدو-5-سلفونيل. يُلخّص الجدول (15-10) أنواعاً أخرى من مولّدات الحمض الضوئيّة.

الجدول (15-9): مونوميرات لبوليميرات PI قابلة للانحلال [100]

ثنائيات الأنهيدريد
ثنائي أنهيدريد حلقي بوتان رباعي كربوكسيليك
ثنائي أنهيدريد 4،4′-سداسي فلورو إيزو بروبيليدين ثنائي فتاليك
ثنائي أنهيدريد 3،3′،4،4′-بيفينيل
ثنائيات الأمين
2،2′-بيس (3-أمينو-4-تولويل) سداسي فلورو بروبان
حمض 3،5-ثنائي أمينو بنزويك
2،2′-بيس (ثلاثي فلورو ميثيل) بنزيدين
بيس (3-أمينو بروبيل)-1،1،3،3-رباعي ميثيل ثنائي سيلوكسان
بيس [4-(3-أمينو فينوكسي) فينيل] سلفون

الجدول (15-10): أنواع من مولّدات الحمض ضوئياً [101]

نوع المركّب
مركّبات ثنائي أزو نفتو كينون
مركّبات نترو بنزيل سلفونات
أملاح ثلاثي أريل سلفونيوم ($\Phi_3 S^+ Sb F_6^-$)
أملاح ثنائي فينيل يودونيوم
الأنواع البوليميريّة

2،2′- بيس (ثلاثي فلورو ميثيل) بنزيدين

2،2′- بيس (3- أمينو -4- تولويل) سداسي فلورو بروبان

بيس [4-(3- أمينو فينوكسي) فينيل] سلفون

بيس (3- أمينو بروبيل)-1،1،3،3- رباعي ميثيل ثنائي سيلوكسان

الشكل (15-9): ثنائيات الأمين في حالة بوليميرات PI القابلة للانحلال

ثنائي أنهيدريد حلقي بوتان رباعي كربوكسيليك

ثنائي أنهيدريد 5-(2،5- ثنائي أوكسو رباعي هيدروفوريل)-3- ميثيل -3- حلقي هكسين -1،2- ثنائي كربوكسيليك

ثنائي أنهيدريد 4،4′- سداسي فلورو إيزو بروبيليدين ثنائي فتاليك

الشكل (15-10): ثنائيات الأنهيدريد في حالة بوليميرات PI القابلة للانحلال

يجري طلاء التركيبة النهائيّة على الركيزة بالطلي الدوامي. وبعد التجفيف، يمكن تعريض المادّة للضوء فوق البنفسجي عبر قناع. ثُم يجري تخريش لاحق باستعمال محلول مائي قلوي[100].

تستعمل طريقة مُعدّلة فقط بوليميرات پولي (إستر حمض أميك). هذه المُركّبات هي مركّبات طليعيّة لبوليميرات PI. وبعد التخريش، يجري تسخين الركيزة ويتكوّن بوليمير PI مباشرة[93]. يمكن تعديل المركّبات الطليعيّة بواسطة زمر تُغطّي النهايات[101]. تُحوّل هذه الزمر إلى زمر تفاعلية تسبّب تشبيكاً تصالبياً إضافياً أثناء المرحلة النهائيّة من التحويل. يُبيّن الجدول (15-11) زمر تغطية النهايات.

الجدول (15-11): مركّبات لتغطية النهايات التفاعليّة[101]

المركّب
أنهيدريد ناديك
أنهيدريد إيتاكونيك
أنهيدريد 2،3-ثنائي ميثيل ماليك
إيثينيل أنيلين

6.15. المورّدون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (15-12) الموردين والعلامات التجاريّة. ويمكن العثور في كتاب بيسونوف (Bessonov) [5،الفصل 4] على تفاصيل إضافيّة تتعلّق بالمكوّنات الكيميائيّة لبوليميرات PI المتوفرة تجارياً وبعض الخواص المميزة. ويبيّن الجدول (15-13) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

7.15. الأمان

هناك العديد من صفحات المعطيات عن أمان المواد التي يجب الرجوع إليها عند التعامل مع بوليميرات PI. في حالة الأنواع المتصلّدة حرارياً، يُنظر إلى المنتجات غير المُنضَجة كفضلات خطرة. ولكنها لا تُعتبر ضارة عند التعامل الصحيح معها. في حالة الأنواع المحلولة، هناك أخطار محتملة يمكن أن تسببها المذيبات الطيّارة. ويمكن أن تسبب الأبخرة المولّدة من تسخين الصياغات المحتوية على الفلورو كربون ترفّعاً حرارياً أو حمّى، (حمّى دخان البوليمير) عند استنشاقها. ولا يُنصح باستعمال بعض درجات PEI في التطبيقات الطبيّة التي تتطلّب توافقاً حيوياً. تُستعمل الجسيمات المكرويّة المصنوعة من PEI كحوامل

بوليميريّة في إزالة السموم من الدم خارج الجسم[102]. لقد جرى اقتراح بعض البوليميرات المشتركة، مثل بولي (أنهيدريد-co-إيميد) لتسليم الجزيئات الضخمة المُتحكّم به. يمكن تحمّل هذه البوليميرات المشتركة تحمّلاً جيّداً في دراسات السميّة الشديدة على الجرذان، وهي لذلك تُعتبر مواد حيويّة واعدة[103].

الجدول (15-12): أمثلة على بوليميرات بولي (إيميد) المتوفرة تجارياً

الاسم التجاري	المُنتج	ملاحظات
Ableloc®	Indopco	غشاء
Apical®	Kaneka	غشاء، تصليد حراري
Aurum®	Mitsui Chemicals	تلدّن حراري
Avimid®	DuPont. Cytec	
Cirlex®	DuPont	غشاء
Extem®	General Electric	تلدّن حراري
Imidex®	Westlake Plastics	غشاء
Kapton®	DuPont	تصليد حراري
Kerimid®	Ciba	
Matrimid®	Huntsman (Ciba)	
Meldin®	St.-Gobain Performance Plastics	تصليد حراري
Neoflex®	Mitsui Chemicals	صفيحي
Onlymide®	Kolon Industries, Inc.	
OP-PEI…GF	Oxford Polymers	تلدّن حراري، مقوّى بالألياف الزجاجيّة
PRL PEI-G	Polymers Resources Ltd	تلدّن حراري، مقوّى بالألياف الزجاجيّة
P84	Lenzing	PI و PTFE
Polycoustic®	Johns Manville International, Inc.	رغوي
Pyralin®	DuPont	لاصق
Pyre®	I.S.T. Corp.	طلاء أسلاك
Pyrocoat®	Furukawa Electric	طلاء
Solimide®	Inspec Foams, Inc.	رغوي
Tecapei®	Ensinger	PEI
Tempalux® HI	Westlake Plastics	غشاء PEI
Toray®	Toray Industries, Inc	طلاء
Ultem®	General Electric	تلدّن حراري
Unitem®	Nytef Plastics	
Upilex®	Ube Industries	غشاء
Upimol®	Ube Industries	مسحوق
Vespel®	DuPont	تصليد حراري

8.15. الأثر البيئي وإعادة التدوير

تُستعمل بوليميرات PI مُحفّزات لمُعقّدات المعادن الانتقاليّة. إنّ هذه المعقّدات المعدنيّة مُناسبة لتفاعل تكوّن الإيبوكسي من مركّبات الأوليفين. توفّر مُحفّزات معقّدات المعادن الانتقاليّة المدعومة ببوليميرات PI غير المتجانسة نشاطاً تحفيزياً وانتقائيّة واستقراراً أكثر تميّزاً في تفاعل تكوّن الإيبوكسي من مركّبات الأوليفين العليا. وبسبب الطبيعة غير المتجانسة، يمكن بسهولة فصل المُحفّزات من نواتج التفاعل، وهذا ما يُسهّل عملية إعادة تدوير المُحفّزات[104].

الجدول (15-13): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
Antiblaze (Series) مُبطّئ لهب[56]	Rhodia Inc.
Arcol® پولي (أوكسيد بروبيلين)[35]	Bayer AG, ARCO Chemical Co.
Avimid® پولي (إيميد)[25]	DuPont
Capcure® 3-800 بوليمير ذو نهايات مغطاة بالثيول[35]	Henkel
Carbowax® (Series) پولي (إيثيلين أوكسيد غليكول) (PEG)[35]	Union Carbide Corp.
Cariflex® بوليمير مشترك ثلاثي[55]	Shell
Conductex® هباب الفحم[55]	Columbian Chemical Corp.
Crystar® 5005 پولي (ترفتالات الإيثيلين)[54]	DuPont
DABCO® 8154 محفّز أمين ثالثي حلقي[56]	Air Products and Chemicals, Inc.

الجدول (15-13): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري / الوصف	المُورّد
DABCO® K-15 محفّز على قاعدة معدنيّة [56]	Air Products and Chemicals, Inc.
Doverphos® S9228 بيس (2،4–ثنائي كوميل فينيل بنتا إريثريتول) ثنائي فوسفيت [54]	Dover Chemical Corp.
Epikote® (Series) مركّبات إيبوكسي بيسفينول A و F [91]	Yuka Shell Co.
Epon® (Series) إيثرات ثنائي غليسيديل من بيسفينول A [35]	Resolution Performance Products LLC. Corp. (Shell)
Ethacure® 100 ثنائي إيثيل تولوين ثنائي الأمين [35]	Albemarle Corp.
Eupergit® C250L بولي (ميتاكريل أميد) مُنشَّط بالإيبوكسي [102]	Röhm
Exolit® OP 1311 مزيج من أملاح الألمنيوم من ثنائي إيثيل فوسفينات وميلامين بولي فوسفينات [91]	Clariant GmbH
H-2™ مزيج من الإيثيلين ثنائي الأمين وميثيل إيزوبوتيل كيتون كيتيمين (معامل إنضاج) [35]	Shell
Hycar® (Series) بوتاديئين - أكريلونتريل منتهٍ بأمين [35]	Lubrizol Advanced Materials, Inc., (B. F. Goodrich Co.)
Irganox® 1010 خماسي إيريثريتول تتراكيس 3-(3،5-ثنائي -ترت -بوتيل -4-هيدروكسي فينيل)بروبيونات) ، مضاد أكسدة فينولي [54]	Ciba Geigy
Jeffamine® (Series) بولي ألكوكسيلين غليكول مغطّى بأمين [35]	Huntsman Petro-chemical Corp.
Kapton® بولي (إيميد) [91,25]	DuPont-Toray Co., Ltd.
Kraton® بوليمير مشترك تعاقبي ستيريني [55]	Shell

الجدول (15-13): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
Lenzing® P84 بوليمير مشترك ثنائي أنهيدريد بنزوفينون رباعي كربوكسيليك 2-MDI-4،TDI ، بولي (إيميد)[18,23,62,65,67]	Lenzing AG
Lindol® XP Plus ثلاثي كريزيل فوسفات[91]	Azko Nobel Chemicals, Supresta
Loxiol® G40 إستر حمض دهني إيزو كحول[54]	Cognis
LP-2™ بولي (سلفيد)[35]	Morton International, Inc.
Matrimid® بولي (إيميد)[65,67,68]	Ciba Geigy
Melapur® 200 ميلامين بولي (فوسفات) (مُبطّئ لهب)[91]	DSM
Niax® A33 محفّز أميني[56]	O Si Specialities, Inc.
Niax® L-620 عامل استحلاب سيليكوني لإسفنج بولي (يوريثان) مرن[56]	General Electric, O Si Specialities, Inc.
Niax® L-6900 عامل توتّر سطحي[56]	O Si Specialities, Inc.
Noryl® مزيج PPE و PS[32]	General Electric
PACM™ 20 بيس (4- أمينو حلقي هكسيل)ميثان[35]	Air Products and Chemicals, Inc.
PAPI® (Series) إيزوسيانات[56]	Huntsman Poly-urethanes
Polycat® (Series) مُحفّزات على أساس أميني[56]	Air Products and Chemicals, Inc.
PolyTHF® CD بوليميرات THF مشتركة[35]	BASF AG
Primene® MD 1،8-ثنائي أمينو -p-ميثان[35]	Rohm & Haas
Primene® أمينات أليفاتيّة أوّليّة مع سلاسل ألكيليّة عالية التشعّب[35]	Rohm & Haas

الجدول (15-13): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
Rubinate® (Series) إيزوسيانات [56]	Huntsman Poly-urethanes
Sepharose® CL بولي (سكريد) مُشبّك [102]	GE Healthcare
Surlyn® راتنج أيونوميري [55]	DuPont
Slygard® 184 مطاط سيليكوني [65]	Dow
Teflon® بوليمير رباعي فلور الإيثيلين [91,64,47]	DuPont
Tetrathane® بولي (رباعي ميثيلين أوكسيد غليكول) (PTMEG)[35]	DuPont
Teric® (Series) بولي (إيثيلين غليكول) أحادي (نونيل فينيل) إيثر [24]	ICI
Thermid® بولي (إيميد) من نوع PETI [37]	National Starch and Chemical Co.
Tone® (Series) بوليول [35]	Union Carbide Corp.
Ultem ® (Series) بولي (إيميد) متلدّن حرارياً [68,55,54,24,18]	General Electric
Unilink ® (Series) ثنائيات أمين ثانوية عطريّة [35]	Dorf Ketal Chemicals (UOP, Inc.)
Upilex ® بولي (إيميد) [25]	Ube Industries, Ltd.
Versalink ® (Series) بولي -THFمنته بأمين وPPO في حالة راتنجات PU [35]	Air Products and Chemicals, Inc.
Vircol® 82 مُبطّئ لهب [56]	Rhodia Inc.

المراجع

1. P. J. Flory. *N*-acyl polyimides of polycarboxylic acids. US Patent 2 558 675, assigned to Wingfoot Corp, 26 June 1951.

2. W. M. Edwards and R. I. Maxwell. Polyimides of pyromellitic acid. US Patent 2 710 853, assigned to Du Pont, 14 June 1955.

3. Method of preparing polyimides. GB Patent 903 272, assigned to DuPont, 15 August 1962.

4. R. R. Gallucci and R. R. Odle. Polyimide sulfones, method and articles made therefrom. US Patent 7 041 773, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 9 May 2006.

5. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius. *Polyimides: Thermally Stable Polymers*. Translated from Russian by L.V. Backinowsky and M.A. Chlenov; translation edited by W.W. Wright. Macromolecular Compounds. New York: Consultants Bureau, 1987.

6. K. Horie and T. Yamashita, eds. *Photosensitive Polyimides: Fundamentals and Applications*. Lancaster, PA.: Technomic, 1995.

7. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, eds., *Polyimides. Fundamentals and Applications, volume 36 of Plastics Engineering*. New York: Marcel Dekker, 1996.

8. K. L. Mittal, ed., *Synthesis, Characterization and Applications: Synthesis, Characterization, and Applications, volume 3 of Polyimides and Other High Temperature Polymers*. Utrecht: VSP International Science Publishers, 2005.

9. K. L. Mittal, ed. *Synthesis, Characterization, and Applications: Synthesis, Characterization and Applications*, volume 4 of *Polyimides and Other High Temperature Polymers*. Utrecht: VSP International Science Publishers, 2007.

10. M. Ding. “Isomeric polyimides.” *Progress in Polymer Science:* vol. 32, no. 6, June 2007, pp. 623–668.

11. H. Itatani, M. Kashima, M. Matsuda, H. Yoshimoto, and H. Yamamoto. Process for producing biphenyltetracarboxylic dianhydrides. US Patent 3 940 426, assigned to UBE Industries, Ltd. (Ube, JA), 24 February 1976.

12. Y. Katsuro and H. Matsuda. Process for producing biphenyltetra- carboxylic dianhydride. US Patent 5 258 530, assigned to Mitsubishi Kasei Corporation (Tokyo, JP), 2 November 1993.

13. D. J. Brunelle and Q. Ye. Method for preparing oxydiphthalic anhydrides using guanidinium salt as catalyst. US Patent 6 706 897, assigned to General Electric Company (Niskayuna, NY), 16 March 2004.

14. D. A. Scola and C. D. Simone. Low viscosity melt processable high temperature polyimides. US Patent 6 911 519, assigned to University of Connecticut (Farmington, CT), 28 June 2005.

15. M. A. Chaudhari, J. J. King, and B. Lee. Polyamic acids and polyimides. US Patent 5 606 013, assigned to Ciba-Geigy Corporation (Tarrytown, NY), 25 February 1997.

16. Y. Shao, Y. F. Li, X. L. Wang, J. S. Guo, and X. Zhao. "Synthesis of a new siloxane-containing diamine and related polyimide." *Chinese Chemical Letters*: vol. 18, no. 6, June 2007, pp. 762–763.

17. T. Kikuchi, H. Tsuji, K. Okada, H. Furutani, K. Tanaka, S. Hara, and H. Nojiri. Process for producing polyimide resin. US Patent 6 790 930, assigned to Kaneka Corporation (Osaka, JP), 14 September 2004.

18. J. Chiefari, B. Dao, A. M. Groth, and J. H. Hodgkin. "Water as solvent in polyimide synthesis: Thermoset and thermoplastic examples." *Journal of High Performance Polymers*: vol. 15, no. 3, 2003, pp. 269–279,

19. B. K. Onder. Preparation of polyimide from organic diisocyanate with alkali metal salt of alcohol as catalyst. US Patent 4 001 186, assigned to The Upjohn Company (Kalamazoo, MI), 4 January 1977.

20. M. Kouno, A. Yamaguchi, M. Osawa, K. Shizuka, H. Nakano, and K. Mizutani. Preparation process of heat-resistant polymers. EP Patent 0 235 388, assigned to Mitsui Toatsu Chemicals (JP), 9 September 1987.

21. P. Michaud and J. Russo. Polyimide solutions and method of obtaining them. US Patent 5 596 073, assigned to S.N.C. Kermel (Cedex, FR), 21 January 1997.

22. K. Weinrotter and R. Vodiunig. Flame retardant high-temperature-resistant polyimide fibers and molded articles manufactured therefrom. US Patent 5 271 889, assigned to Lenzing Aktiengesellschaft (Lenzing, AT), 21 December 1993.

23. J. T. Macheras. Fluid separation membranes prepared from blends of polyimide polymers. US Patent 5 635 067, assigned to Praxair Technology, Inc. (Danbury, CT), 3 June 1997.

24. B. G. Laycock, D. G. Hawthorne, J. H. Hodgkin, and T. C. Morton. Aqueous polyimide process. US Patent 6 333 391, assigned to Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (Australian Capital Territory, AU) The Boeing Company (Seattle, WA), 25 December 2001.

25. B. Dao, A. M. Groth, and J. H. Hodgkin. "Water as solvent in polyimide synthesis II: Processable aromatic polyimides." *Journal of High Performance Polymers*: vol. 18, no. 1, 2006, pp. 31–44.

26. R. R. Odle and T. L. Guggenheim. Method for the preparation poly(etherimide)s. US Patent 6 881 815, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 19 April 2005.

27. J.-H. Park and T. S. Sudarshan, eds. *Chemical Vapor Deposition, volume 2 of Surface Engineering Series*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2001.

28. J. R. Salem, F. O. Sequeda, J. Duran, W. Y. Lee, and R. M. Yang. “Solventless polyimide films by vapor deposition.” *Journal of Vacuum Science and Technology A*: vol. 4, no. 3, May 1986, pp. 369– 374.

29. F.-Y. Tsai, E. L. Alfonso, D. R. Harding, and S. Chen. “Processing vapour deposited polyimide.” *Journal of Physics D Applied Physics*: vol. 34, no. 20, October 2001, pp. 3011–3018.

30. J. P.-P. Gonzalez, A. Lamure, and F. Senocq. “Polyimide (PI) films by chemical vapor deposition (CVD): Novel design, experiments and characterization.” *Surface and Coatings Technology*: vol. 201, nos. 22-23, September 2007, pp. 9437–9441,

31. W. G. Kim and A. S. Hay. “Synthesis of soluble poly(ether imides) from bis(ether anhydrides) containing bulky substituents.” *Macromolecules*: vol. 26, 1993, pp. 5275–5280.

32. A. S. Hay. “Poly(phenylene oxides)s and poly(arylene ether)s derived from 2,6-diarylphenols.” *Progress in Polymer Science*: vol. 24, no. 1, April 1999, pp. 45–80.

33. J. D. Harper. Thermosetting bis(isoimide) resin compositions. US Patent 5 082 920, 21 January 1992.

34. S. M. Dershem, D. B. Patterson, and J. A. Osuna, Jr. Maleimide compounds in liquid form. US Patent 7 102 015, assigned to Henkel Corporation (Rocky Hill, CT), 5 September 2006.

35. S. A. Ezzell, R. G. Hansen, and G. J. Anderson. Isomaleimides and polymers derived there from. US Patent 5 744 574, assigned to Minnesota Mining and Manufacturing Company (St. Paul, MN), 28 April 1998.

36. C.-H. Chuang. Solvent free low-melt viscosity imide oligomers and thermosetting polyimide composites. US Patent 7 015 304, assigned to The United States of America as represented by the Administrator of the National Aeronautics and Space Administration (Washington, DC) N/A 21 March 2006.

37. J. W. Connell, J. G. Smith, Jr., and P. M. Hergenrother. High temperature transfer molding resins. US Patent 6 124 035, assigned to The United States of America as represented by the Administrator of the (Washington, DC), 26 September 2000.

38. X. Rao, H. Zhou, G. Dang, C. Chen, and Z. Wu. “New kinds of phenylethynyl-terminated polyimide oligomers with low viscosity and good hydrolytic stability.” *Polymer*: vol. 47, no. 17, August 2006, pp. 6091–6098.

39. G. L. Deets and J. Xiong. Rtm and ri processable polyimide resins. US Patent 7 129 318, assigned to I.S.T. (MA) Corporation (Indian Orchard, MA), 31 October 2006.

40. G. F. D’Alelio. Chain-extending polyimides with aromatic polyisocyanates. US Patent 4 026 833, assigned to University of Notre Dame (Notre Dame, IN), 31 May 1977.

41. F. G. Mizori and S. M. Dershem. Imide-linked maleimide and polymaleimide compounds. US Patent 7 208 566, assigned to Designer Molecules, Inc. (San Diego, CA), 24 April 2007.

42. T. Hikita, H. Sugihara, and A. Mochizuki. Polyimide resin for electrical insulating material. US Patent 7 074 882, assigned to Nitto Denko Corporation (Osaka, JP), 11 July 2006.

43. M. Kanada, T. Fukuoka, and N. Kinjou. Method for producing porous polyimide resin and porous polymide resin. US Patent 7 022 377, assigned to Nitto Denko Corporation (Osaka, JP), 4 April 2006.

44. C.-P. Yang, Y.-Y. Su, and Y.-C. Chen. “Colorless poly(ether-imide)s deriving from 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride (BPADA) and aromatic bis(ether amine)s bearing pendent trifluoromethyl groups.” *European Polymer Journal*: vol. 42, no. 4, April 2006, pp. 721–732.

45. R. DeIasi and J. Russell. “Aqueous degradation of polyimides.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 15, 1971, pp. 2965–2974.

46. T.-S. Chung and E. Ronald Kafchinski. “Miscibility of fluoro-containing polyimide blends.” *Polymer*: vol. 37, no. 9, April 1996, pp. 1635–1640.

47. T.-S. Chung and E. R. Kafchinski. Miscible blends of polyimide polymers. US Patent 5 155 179, assigned to Hoechst Celanese Corp. (Somerville, NJ), 13 October 992.

48. IDES Integrated Design Engineering Systems. The Plastics Web®. IDES Inc. 209 Grand Avenue Laramie, WY 82070 USA [electronic] <http://www.ides.com/prospector>, 2006.

49. Y. Wang, S. H. Goh, and T.-S. Chung. “Miscibility study of torlon(r) polyamide-imide with matrimid(r) 5218 polyimide and polybenzimidazole.” *Polymer*: vol. 48, no. 10, May 2007, pp. 2901–2909.

50. T.-S. Chung, W. F. Guo, and Y. Liu. “Enhanced matrimid membranes for pervaporation by homogenous blends with polybenzimidazole (PBI).” *Journal of Membrane Science*: vol. 271, nos. 1-2, March 2006, pp. 221–231.

51. G. C. Kapantaidakis, G. H. Koops, and M. Wessling. “Preparation and characterization of gas separation hollow fiber membranes based on polyethersulfone-polyimide miscible blends.” *Desalination*: vol. 145, nos. 1-3, September 2002, pp. 353–357.

52. X. Kong, F. Teng, H. Tang, L. Dong, and Z. Feng. “Miscibility and crystallization behaviour of poly(ether ether ketone)/polyimide blends.” *Polymer*: vol. 37, no. 9, April 1996, pp. 1751–1755.

53. J. A. Campbell, A. A. Goodwin, F. W. Mercer, and V. Reddy. “Studies on a miscible polyimide blend.” *Journal of High Performance Polymers*: vol. 9, no. 3, 1997, pp. 263–279.

54. S. B. Brown, J. L. David, R. R. Gallucci, Y. Jin, and M. J. Lindway. Polyetherimide composition, method, and article. US Patent 6 753 365, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 22 June 2004.

55. N. C. Patel. Methods of forming conductive thermoplastic poly-etherimide polyester compositions and articles formed thereby. US Patent 6 734 262, assigned to General Electric Company (Pittsfield, MA), 11 May 2004.

56. J. M. Vazquez, R. J. Cano, B. J. Jensen, and E. S. Weiser. Polyimide foams. US Patent 6 956 066, assigned to The United States of America as represented by the Administrator of the National Aeronautics and Space Administration (Washington, DC), 18 October 2005.

57. J. R. Barringer, H. E. Broemmelsiek, C. W. Lanier, and R. Lee. Polyimide foam products and methods. US Patent 5 096 932, assigned to Ethyl Corporation (Richmond, VA), 17 March 1992.

58. E. Lavin and I. Serlin. Process for the preparation of a polyimide foam. US Patent 3 554 939, assigned to Monsanto Co., 12 January 1971.

59. J. Gagliani. Fire resistant resilient foams. Report NASA-CR-147496, Res. Dep., Solar, San Diego, CA, 1976.

60. W. Rhine, J. Wang, and R. Begag. Polyimide aerogels, carbon aerogels, and metal carbide aerogels and methods of making same. US Patent 7 074 880, assigned to Aspen Aerogels, Inc. (Marlborough, MA), 11 July 2006.

61. X. Duthie, S. Kentish, C. Powell, K. Nagai, G. Qiao, and G. Stevens. "Operating temperature effects on the plasticization of polyimide gas separation membranes." *Journal of Membrane Science*: vol. 294, nos. 1-2, May 2007, pp. 40- 49.

62. T.-S. N. Chung, M. L. Chng, and L. Shao. Polyimide membranes. US Patent 7 169 885, assigned to National University of Singapore (Singapore, SG), 30 January 2007.

63. L. Shao, T.-S. Chung, S. H. Goh, and K. P. Pramoda. "Transport properties of cross-linked polyimide membranes induced by different generations of diaminobutane (DAB) dendrimers." *Journal of Membrane Science*, vol. 238, nos. 1-2, July 2004, pp. 153–163.

64. R. A. Hayes. Polyimide gas separation membranes. US Patent 4 717 393, assigned to E. I. Du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 5 January 1988.

65. J. W. Simmons and O. M. Ekiner. Polyimide blends for gas separation membranes. US Patent 7 018 445, assigned to L'Air Liquide, Societe Anonyme a Directoire et Conseil de Surveillance Pour l'Etude et l'Exploitation des Procedes Georges Claude (Paris, FR) N/A, 28 March 2006.

66. A. Bos, I. Punt, H. Strathmann, and M. Wessling. "Suppression of gas separation membrane plasticization by homogeneous polymer blending." *AIChE Journal*: vol. 47, 2001, pp. 1088–1093.

67. J. W. Simmons, S. Kulkarni, and O. M. Ekiner. Method for separating hydrocarbon-containing gas mixtures using hydrocarbon-resistant membranes. US Patent 7 025 804, assigned to L'Air Liquide, Societe Anonyme A Directoire et Conseil De Surveillance Pour L'Etude et L'Exploitation Des Procedes Georges Claude (Paris, FR) N/A, 11 April 2006.

68. T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, and S. Kulprathipanja. "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation." *Progress in Polymer Science*: vol. 32, no. 4, April 2007, pp. 483–507.

69. A. C. Lua and J. Su. “Effects of carbonisation on pore evolution and gas permeation properties of carbon membranes from kapton(r) polyimide.” *Carbon*: vol. 44, no. 14, November 2006, pp. 2964–2972.

70. M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, and A. Chmielewski. “Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment.” *Journal of Hazardous Materials*: vol. 144, no. 3, June 2007, pp. 698–702.

71. Y. Xu, C. Chen, and J. Li. “Experimental study on physical properties and pervaporation performances of polyimide membranes.” *Chemical Engineering Science*: vol. 62, no. 9, May 2007, pp. 2466–2473.

72. X. Qiao, T.-S. Chung, and K. Pramoda. “Fabrication and characterization of BTDA-TDI/MDI (P84) co-polyimide membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol.” *Journal of Membrane Science*: vol. 264, nos. 1-2, November 2005, pp. 176–189.

73. R. Liu, X. Qiao, and T.-S. Chung. “The development of high performance P84 co-polyimide hollow fibers for pervaporation dehydration of isopropanol.” *Chemical Engineering Science*: vol. 60, no. 23, December 2005, pp. 6674–6686.

74. X. Qiao, T.-S. Chung, and R. Rajagopalan. “Zeolite filled P84 co-polyimide membranes for dehydration of isopropanol through pervaporation process.” *Chemical Engineering Science*: vol. 61, no. 20, October 2006, pp. 6816–6825.

75. K. Y. Wang, T.-S. Chung, and R. Rajagopalan. “Dehydration of tetrafluoropropanol (TFP) by pervaporation via novel PBI/BTDA-TDI/MDI co-polyimide (P84) dual-layer hollow fiber membranes.” *Journal of Membrane Science*: vol. 287, no. 1, January 2007, pp. 60–66.

76. Y.-M. Lee, H.-B. Park, and C.-H. Lee. Crosslinked sulfonated polyimide films. US Patent 7 157 548, assigned to Hanyang Hak Won Co., Ltd. (KR), 2 January 2007.

77. F. Zhai, X. Guo, J. Fang, and H. Xu. “Synthesis and properties of novel sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell application.” *Journal of Membrane Science*: vol. 296, nos. 1-2, June 2007, pp. 102–109.

78. H. B. Park, C. H. Lee, J. Y. Sohn, Y. M. Lee, B. D. Freeman, and H. J. Kim. “Effect of crosslinked chain length in sulfonated polyimide membranes on water sorption, proton conduction, and methanol permeation properties.” *Journal of Membrane Science*: vol. 285, nos. 1-2, November 2006, pp. 432–443.

79. L. Wang, B. Yi, H. Zhang, Y. Liu, D. Xing, Z.-G. Shao, and Y. Cai. “Sulfonated polyimide/PTFE reinforced membrane for PEMFCs.” *Journal of Power Sources*: vol. 167, no. 1, May 2007, pp. 47–52.

80. G. Meyer, G. Gebel, L. Gonon, P. Capron, D. Marscaq, C. Marestin, and R. Mercier. “Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cell conditions.” *Journal of Power Sources*: vol. 157, June 2006, pp. 293–301.

81. C. Perrot, G. Meyer, L. Gonon, and G. Gebel. “Aging mechanisms of proton exchange membrane used in fuel cell applications.” *Fuel Cells* (Weinheim, Germany): vol. 6, 2006, pp. 10–15.

82. H.-J. Kim, M. H. Litt, E.-M. Shin, and S. Y. Nam. “Hydrolytic stability of sulfonic acid-containing polyimides for fuel cell membranes.” *Macromolecular Research*: vol. 12, 2004, pp. 545–552.

83. S. Busato, A. Belloli, and P. Ermanni. “Inkjet printing of palladium catalyst patterns on polyimide film for electroless copper plating.” *Sensors and Actuators, B*: vol. 123, no. 2, May 2007. pp. 840–846, May 2007.

84. S. Yoon, D. Kim, S. Park, Y. Lee, H. Chae, S. Jung, and J.-D. Nam. “Direct metallization of gold patterns on polyimide substrate by microcontact printing and selective surface modification.” *Microelectronic Engineering*: vol. 85, no. 1, January 2008, pp. 136– 142.

85. K. C. Cheung, P. Renaud, H. Tanila, and K. Djupsund. “Flexible polyimide microelectrode array for in vivo recordings and current source density analysis.” *Biosensors and Bioelectronics*: vol. 22, no. 8, March 2007, pp. 1783–1790.

86. A. Quaranta, S. Carturan, M. Bonafini, G. Maggioni, M. Tonezzer, G. Mattei, C. de Julian Fernandez, G. Della Mea, and P. Mazzoldi. “Optical sensing to organic vapors of fluorinated polyimide nanocomposites containing silver nanoclusters.” *Sensors and Actuators, B*: vol. 118, nos. 1-2, October 2006, pp. 418–424.

87. C. G. Wensley, A. Vallee, D. Brouillette, and S. Gustafson. Polyimide matrix electrolyte. US Patent 7 198 870, assigned to Solicore, Inc. (Lakeland, FL) Avestor Limited Partnership (Boucherville, Quebec, CA), 3 April 2007.

88. M. Nishinaka and T. Itoh. Polyimide film and process for producing the same. US Patent 7 247 367, assigned to Kaneka Corporation (Osaka, JP), 24 July 2007.

89. S. Katsuki and H. Mii. Process for preparing metal-coated aromatic polyimide film. US Patent 7 232 610, assigned to UBE Industries, Ltd. (Yamaguchi, JP), 19 June 2007.

90. M. Aida. Metallized polyimide film and manufacturing method therefor. US Patent 7 241 490, assigned to Mitsubishi Shindoh Co., Ltd. (Tokyo, JP), 10 July 2007.

91. T. E. Dueber, M. W. West, B. C. Auman, and R. V. Kasowski. Polyimide based adhesive compositions useful in flexible circuit applications, and compositions and methods relating thereto. US Patent 7 220 490, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 22 May 2007.

92. C.-D. Lee, H.-M. Liu, K.-H. Shen, and J.-M. Chen. Vertical alignment polyimide and vertical alignment film compositions for lcd. US Patent 7 132 137, assigned to Industrial Technology Research Institute (Hsinchu, TW), 7 November 2006.

93. T. Yamanaka, K. Okada, and K. Takagahara. Polyimide precursor, manufacturing method thereof, and resin composition using polyimide precursor. US Patent 7 189 488, assigned to Kaneka Corporation (Osaka, JP), 13 March 2007.

94. H. Itatani, S. Matsumoto, T. Itatani, T. Sakamoto, S. Gorwadkar, and M. Komuro. Method for forming polyimide pattern using photosensitive polyimide and composition for use therein. US Patent 6 777 159, assigned to PI R&D Co., Ltd. (Kanagawa, JP) The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Tokyo, JP), 17 August 2004.

95. H. Kikkawa, F. Kataoka, I. Takemoto, J. Tanaka, K. Isoda, S. Uchimura, M. Kaji, and M. Sugiura. Photosensitive polyimide precursor and its use for pattern formation. US Patent 6 319 656, assigned to Hitachi Chemical Company, Ltd. (Tokyo, JP), 20 November 2001.

96. L. T. T. Nguyen, H. N. Nguyen, and T. H. T. La. “Synthesis and characterization of a photosensitive polyimide precursor and its photocuring behavior for lithography applications.” *Optical Materials*: vol. 29, no. 6, February 2007, pp. 610–618.

97. X. Jiang, H. Li, H. Wang, Z. Shi, and J. Yin. “A novel negative photoinitiator-free photosensitive polyimide.” *Polymer*: vol. 47, no. 9, April 2006, pp. 2942–2945.

98. K. Ishii, T. Nakayama, T. Nihira, and H. Fukuro. Positive type photosensitive polyimide resin composition. US Patent 6 677 099, assigned to Nissan Chemical Industries, Ltd. (Tokyo, JP), 13 January 2004.

99. M. Yukawa, T. Abe, and N. Kohtoh. Positive photosensitive polyimide resin composition comprising an *o*-quinone diazide as a photosensitive compound. US Patent 5 288 588, assigned to Nissan Chemical Industries Ltd. (Tokyo, JP), 22 February 1994.

100. T. Nakayama, M. Kato, and T. Nihira. Positive photosensitive polyimide resin composition. US Patent 7 026 080, assigned to Nissan Chemical Industries, Ltd. (Tokyo, JP), 11 April 2006.

101. M. S. Jung, S. K. Jung, Y. Y. Park, B. S. Moon, and B. K. Kim. Positive-type photosensitive polyimide precursor and composition comprising the same. US Patent 6 600 006, assigned to Samsung Electronics Co., Ltd. (Kyungki-do, KR), 29 July 2003.

102. W. Albrecht, K. Lutzow, T. Weigel, T. Groth, M. Schossig, and A. Lendlein. “Development of highly porous microparticles from poly(ether imide) prepared by a spraying/coagulation process.” *Journal of Membrane Science*: vol. 273, nos. 1-2, March 2006, pp. 106– 115

103. J. Hanes, M. Chiba, and R. Langer. “Degradation of porous poly(anhydride-*co*-imide) microspheres and implications for controlled macromolecule delivery.” *Biomaterials*: vol. 19, 1998, pp. 163–172.

104. S. K. Ihm, C. G. Oh, J. H. Ahn, J. C. Kim, and D. C. Sherrington. Polyimide-supported transition metal complex catalyst and process for preparing epoxy compounds using the same. US Patent 6 063 943, assigned to Korea Advanced Institute of Science and Technology (KR), 16 May 2000.

16

بوليميرات البلّورات السائلة

لقد جرى اكتشاف البلّورات السائلة من قبَل عالم النبات فريديش راينتزر[(*)][2,1] (Friedich Reinitzer)، مع أنّه يُمكن إرجاع أوّل ملاحظة للبلورات السائلة إلى جورج لويس لوكلرك (George Luis LeClerc) [3]. وبعد اكتشافها بقيت البلّورات السائلة فترة طويلة تُعتبر تحفة مثيرة للفضول.

كان راينتـــزر مهتمّاً بتكويـــن الكولّستـــرول، ولقد أشار راينتـــزر بشأن بنـــزوات الكولستيريل إلى وجود انتقالين للطور أثناء الانصهار. يبدأ الانصهار بتكوّن سائل عكر يتحوّل عند التسخين اللاحق إلى سائل رائق. يُسمّى هذا النوع من البلّور السائل باسم البلّور السائل المتحوّل حرارياً أو الثرموتروبي (Thermotropic). إضافة إلى ما سبق، هناك البلّورات السائلة الليوتروبيّة (Lyotropic) التي تُغيّر سلوكها تبعاً لتركيزها في المذيب، ولدرجة الحرارة.

يرجع أصل البلّورات السائلة إلى الظاهرة الطبيعيّة التي يجري فيها المُحافظة جزئياً على البنية البلّوريّة في الطور السائل فوق نقطة الانصهار. وهي، على الخصوص، تُبدي ترتيباً اتجاهيّاً بعيد المدى، ولكن دون إبداء ترتيب موضعي. يُمكن تصنيف الأنواع المختلفة لأطوار البلّورات السائلة، التي تسمّى أيضاً أطواراً وسطيّة، تبعاً لنمط ترتيبها وفق ما يلي:

1. الأطوار النيماتية (Nematic)،
2. الأطوار السميكتيّة (Smectic)،
3. الأطوار الكولستيروليّة (Cholesteric)،
4. الأطوار الكيراليّة (اللا انطباقيّة) (Chiral)،
5. الأطوار القرصيّة (Discotic).

(*) فريديش راينتزر، وُلِدَ عام في 25 شباط/فبراير من عام 1857 في مدينة براغ، جمهوريّة التشيك حالياً، وتوفيّ في 16 شباط/فبراير عام 1927 في مدينة غراز، النمسا (المترجم).

لقد جرى وصف صفوف جزئيّة متنوّعة من البلّورات السائلة[4,3]. من وُجهة النظر الجزيئيّة، تُبنى البلّورات السائلة من كِسَر على هيئة قضبان جاسئة في الجزيئة. وهذا الأمر صحيح في حالة بوليميرات البلّورات السائلة (LCP).

تأخذ جزيئات البلّورات السائلة القرصية هيئة أقراص[5]. وتمثّل مركّبات سداسي ألكانوئيل أوكسي بنزين، وسداسي ألكوكسي ثلاثي فينيلين، وبيس-(4-n-ديسيل بنزويل) ميثاناتو النحاس(II)، وسداسي-n-ألكانوات التروكسين، والفتالوسيانين الثماني الاستبدال، أمثلة عليها[6].

إلى جانب نوع البلّورات السائلة، يمكن تصنيف البلّورات السائلة البوليميريّة إلى بلّورات سائلة بوليميريّة في سلسلتها الرئيسيّة وبلّورات سائلة بوليميريّة في السلسلة الجانبيّة. ولقد جرى استعراض البلّورات السائلة البوليميريّة في السلسلة الرئيسيّة[12-7]، والبلّورات السائلة البوليميريّة في السلسلة الجانبيّة[14,13] في الأدبيات.

1.16. المونوميرات

تتكوّن المونوميرات في حالة البلّورات السائلة البوليميرية نموذجياً من وحدات جاسئة مترابطة بواسطة وحدات ارتباط. يُلخّص الشكل (16-1) هذه الوحدات. تشتمل الوحدات الجاسئة وحدات الفينيل، والبيفينيل والنفتويك. وتشتمل وحدات الربط وحدات إستر وإيثر وأميد، وغير ذلك من الوحدات. لذلك لا تنتمي البلّورات السائلة البوليميريّة إلى صفّ بوليميري واحد بالمعنى الشائع. تتكوّن وحدات المُباعدات المرنة من سلاسل أليفاتيّة أو سلاسل بولي إيثريّة.

يُبيّن الجدول (16-1) والشكل (16-2) المونوميرات الشائعة في حالة البلّورات السائلة البوليميريّة. البوليميرات المؤسّسة حصرياً على مونوميرات من حمض الترفتاليك (TPA)، أو من حمض 4-هيدروكسي بنزويك (HBA) أو الهيدروكينون (HQ) هي بوليميرات عسيرة بسبب تبلّرها. لذلك تُصنَعُ بوليميرات مشتركة يجري فيها الاستعاضة جزئياً عن كِسَر البنزين بكِسَر نفتالين أو بيفينيل[7].

تُعطي زمر الأميد بلّورات سائلة بوليميريّة ذات درجات حرارة انتقال زجاجي مرتفعة. ينشأ هذا السلوك من قدرة زمر الأميد على تكوين روابط هيدروجينيّة تُثبّت السلاسل.

الجدول (16-1): مونوميرات في حالة بوليميرات البلّورات السائلة

المونوميرات الأساسيّة	المراجع
حمض ترفتاليك	15
حمض إيزوفتاليك	16
حمض 2،6-نفتالين ثنائي كربوكسيليك	15
حمض 4- هيدروكسي بنزويك	17
حمض 2- هيدروكسي -6-نفتويك	7
حمض 4- هيدروكسي سيناميك	18
حمض ليثوكوليك	18
هيدروكينون	7
ترت -بوتيل هيدروكينون	19
4،4′-بيفينول	15
2،6-ثنائي هيدروكسي نفتالين	
4- أمينوفينول	15
المونوميرات الحاملة للوظائف	
حمض بنزويك، 4-[4-[(3- إيثيل -3- أوكسيتانيل)ميثوكسي]بوتوكسي]-1،4-فينيلين إستر	20
حمض بنزويك، 4-[(3- إيثيل -3- أوكسيتانيل)ميثوكسي]-4،-[[4-(أوكتيل أوكسي) فينوكسي]كربونيل] فينيل إستر	20

آ :

ب :

—COO— —O—COO— —COOCO—

—N=N— —C≡C— —CNH— —CONH—

ج : $—(CH_2)_n—$ $—(CH_2O)_n—$ —O—

الشكل (16-1): وحدات لبوليميرات البلّورات السائلة. آ: وحدات جاسئة، ب: وحدات رابطة، ج: وحدات مباعَدَة مَرِنة

حمض تِرِفتاليك

حمض إيزوفتاليك

حمض 2- هيدروكسي -6- نفتويك

حمض 4- هيدروكسي بنزويك

حمض ليثوكوليك

حمض 4- هيدروكسي سيناميك

6،2- ثنائي هيدروكسي نفتالين

حمض 6،2- نفتالين ثنائي كربوكسيليك

4،4′- بيفينول

هيدروكينون

4- أمينو فينول

الشكل (2-16): مونوميرات لبوليميرات البلّورات السائلة

يؤدّي استبدال 4،4′-بيفينول (BP) بالهيدروكينون إلى خفض درجة حرارة الانصهار. وبالطريقة نفسها، يؤدّي استعمال مونوميرات مشتركة إلى خفض درجة حرارة الانصهار، لأن السلسلة البوليميريّة الرئيسيّة مصنوعة من كِسَر ذات قياسات مختلفة مما يعرقل التعنقد ما بين الجزيئات. يؤدّي إدخال زمر نفتويك إلى ظهور فتلات في السلسلة الرئيسيّة مما يُفقدها تناظرها. وبالمقابل فإن إدخال زمر خطيّة يمكن أن تدور بسهولة، مثل تلك الموجودة في TPA وفي HQ يؤدّي إلى زيادة نقطة الانصهار زيادة ملحوظة.

يُستعمل حمض 4-هيدروكسي سيناميك وحمض الليثوكوليك في المواد المتوافقة بيولوجياً[18]. يُمكن استعمال البوليميرات المكوّنة من هذه المركّبات في القطع الطبيّة، مثل أطباق حضانة الخلايا، والخيوط الجراحيّة، وبراغي تثبيت العظام، وأوعية الدم الصناعيّة.

1.1.16. الأسْتَلة

لا تُستعمل غالباً المونوميرات المسرودة في الجدول (16-1) كما هي، بل بصيغتها المُؤستلة[22,17]. يمكن تحضير حمض 4-أسيتوكسي بنزويك من HBA عن طريق التعديل بهيدروكسيد الصوديوم، والتبريد بالثلج، والمعالجة بأنهيدريد الخل.

بعد إضافة حمض كلور الماء المركّز، نحصل على معلّق طيني يمكن منه عزل المنتج الخام. ثُم تجري بلورة المنتج الخام من الميثيل إيزوبوتيل كيتون. يتطلّب تحضير 1،4-ثنائي أسيتوكسي بنزين تقطيراً مرتداً للهيدروكينون مع أنهيدريد الخلّ. لقد جرى تحضير عدد من المونوميرات المُؤستلة بهذه الطريقة[17].

2.1.16. المونوميرات الحاملة للوظائف

تُستعمل المونوميرات ذات الزمر التفاعليّة، مثل وحدات الأكريليك والإيثر الحلقي، في صنع شاشات العرض بالبلّورات السائلة (LCD). يبيّن الشكلان (16-3) و(16-4) مونوميرات ذات وحدات أكريليك، ويبيّن الشكل (16-4) مونومير بلّورات سائلة قرصي قابل للبلمرة ضوئياً.

R–C₆H₄–COO–C₁₀H₆–OCO–C₆H₄–R

R= —$O(CH_2)_5OOCHC{=}CH_2$

N≡C–C₆H₄–COO–C₆H₄–$O(CH_2)_4OOCHC{=}CH_2$

الشكل (16-3): مونومير بلّورات سائلة قابل للبلمرة ضوئياً[21]

R R

R R

R R

R= —OCO—⌬—$O(CH_2)_4OOCHC{=}CH_2$

الشكل (16-4): مونومير قرصيّ [24]

مُركّب البدء للمونوميرات القرصيّة هو سداسي هيدروكسي ثلاثي فينيلين. وترتبط المركّبات المناسبة الحاملة لوحدات الأكريليك بزمر الهيدروكسي[23]. عموماً، تُبدي مركّبات البلّورات السائلة القرصيّة قرينة انكسار اثنانيّة الكسر عالية، وهذا يعني أن هذه المواد غير متماثلة الاتجاهات على نحو عالٍ.

نجد في الأدبيات سلسلة من أمثلة أخرى[24]. ولقد جرى وصف طريقة تحضير غشاء التعويض البصري بالتفصيل[24]. يمكن تحضير مونوميرات ذات وحدات أوكسيتان بثلاث خطوات، انظر الشكل (16-5)، وذلك بتفاعل[20]:

1. ثنائي برومو ألكان مع مركّب هيدروكسي أوكسيتان،
2. تفاعل مع حمض 4-هيدروكسي بنزويك،
3. وأسترة زمر الكربونيل مع HQ.

مُخطّط الاصطناع مبيّنٌ في الشكل (16-6)، المرحلتان الأولى والثانية هما اصطناع ويليامسون (Williamson) للإيثر، والمرحلة الأخيرة هي أستَرة.

2.16. البلمرة والتصنيع

1.2.16. بوليميرات الإستر المشتركة

بدلاً من استعمال الديولات وأحماض الهيدروكربوكسيليك كمونوميرات للتكاثف يمكن استعمال ثنائي خلاّت الديولات العطريّة مع أحادي خلاّت من حمض هيدروكربوكسيليك

عطري [19]. عندئذ تتقدّم سيرورة البلمرة بالتكاثف وكأنها أسترة تبادليّة. ويُستعمل ثنائي خلاّت الديولات العطريّة بفائض ستوكيومتري بسيط بهدف تعويض الضياع أثناء التكاثف.

حمض بنزويك، 4-[(3- إيثيل -3- أوكسيتانيل) ميثوكسي]-،4-[[4-(أوكتيل أوكسي) فينوكسي]كربونيل]فينيل إستر

حمض بنزويك، 4-[4-[(3- إيثيل -3- أوكسيتانيل) ميثوكسي]بوتوكسي]-،4،1- فينيلين إستر

الشكل (16-5): مونوميرات بلّورات سائلة مع وحدات أوكسيتان [20]

فمثلاً، يُسخّن مزيج مونوميري مع تحريك مستمرٍ في وعاء البلمرة من $130^{o}C$ إلى $270^{o}C$ مُدّة 75 دقيقة تحت الضغط الجوي وفي دفق من الآزوت. ثُمّ يُسخّن المزيج حتّى $325^{o}C$ خلال 195 دقيقة. وفي هذه المرحلة يجري تقطير حوالى 85 في المئة من الكميّة الستوكيومتريّة من حمض الخلّ من المزيج. وأخيراً تُرفع درجة الحرارة حتّى $330^{o}C$ ويُخفّض الضغط من الضغط الجوّي إلى أقلّ من 15 ميلّيمتراً زئبقياً [19].

لقد جرى وصف سيرورة بلمرة تبدأ بكلوريد حمضي وحمض هيدروكسي في الكزيلين بصفته مُذيباً. بعد التفاعل، يجري تعديل كلوريد الهيدروجين. وفي المرحلة التالية، يُضاف ثنائي حمض إضافي وديول عطري معاً إلى جانب أنهيدريد الخل. وهكذا تتكوّن المنتجات المؤستلة مباشرة في وعاء البلمرة. وأخيراً يُجرى تفاعل البلمرة بالتكاثف عن طريق الأسترة التبادليّة [25].

الشكل (16-6): اصطناع مونوميرات أوكسيتان مُحمّلة بالوظائف

2.2.16. بوليميرات پولي (إستر أميد)

تُتيح إضافة 4-أمينوفينول إلى التركيبات الشائعة الاستعمال في حالة بوليميرات البولي(إستر) إنتاج بوليميرات پولي (إسترأميد). فمثلاً، يجري تكاثف مزيج من حمض 6،2-نفتالين ثنائي كربوكسيليك وTPA وBP وHBA و4-أمينوفينول بوجود أنهيدريد حمضي[15]. تُبدي هذه المواد مُقاومة جيّدة عند اللحام مما يسمح باستعمالها كمواد كهربائيّة أو إلكترونيّة، مثل الوصلات الكهربائيّة، والمقابس للدارات المتكاملة، وغيرها.

3.16. الخواص

إنّ بوليميرات البلّورات السائلة أغلى بكثير من البوليميرات الهندسيّة العاديّة. لهذا السبب، هناك توجّه نحو استعمال بوليميرات البلّورات السائلة كمكوّنات ثانويّة في الصياغات البوليميريّة.

لقد جرى توصيف بعض بوليميرات البلّورات السائلة المتوفرة تجارياً، بما يشمل Xydar® و Zenite®، توصيفاً موسّعاً بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء، والقياس الحراري بالمسح التفاضلي، والإجهار بالضوء المُستقطب، والقياس الوزني الحراري، والتحليل العنصري[26]. يُبيّن الجدول (16-2) بعض الخواص المُختارة لبوليمير بلّور سائل خالص.

الجدول (16-2): خواص Vectra® A 950 [a] [28]

الخاصّة	القيمة	الواحدة	المقياس
الكثافة	1.40	$g\,cm^{-3}$	ISO 1183
امتصاص الماء عند التوازن (23°C,50% RH)	0.03	%	ISO 62
معامل الشد	10.6	GPa	ISO 527
إجهاد الشد عند الكسر	182	MPa	ISO 527
انفعال الشد عند الكسر	3.4	%	ISO 527
معامل الانحناء	9.1	GPa	ISO 178
مقاومة الانحناء	158	MPa	ISO 178
نقطة تليُّن ڤيكات (Vicat)	128	°C	ISO 306
نقطة الانصهار	280	°C	ISO 11357

[a] Ticona، نوع للبثق غير مقوّى

1.3.16. الخواص الميكانيكيّة

في حالة المواد المركّبة البوليميريّة، يجري توجيه بوليميرات البلّورات السائلة أثناء سيرورة القولبة باتجاه التدفّق. فتتكوّن بذلك لُييفات. تُقوّي هذه اللييفات الحاضنة البوليميريّة. يُسمّى هذا النوع من المواد المركّبة باسم مواد مركّبة "في المكان"[27].

2.3.16. الخواص الحراريّة

يزيد إقحام كِسَر جاسئة في السلسلة الرئيسيّة درجة حرارة الانصهار. ولكن درجة حرارة الانصهار المرتفعة تُجعل إمكانيّة تشغيل الصهارة أسوأ. يمكن تخفيض درجة حرارة الانصهار عن طريق تعديل بنيوي، مثل إدخال:

- لفّات أو انحناءات،
- أو زمر جانبيّة جَسيمة،
- أو مُباعدات مرنة.

يُبيّن الجدول (16-3) تغيرات درجات حرارة الانتقال الزجاجي، ونقاط الانصهار مع تغيّر تركيبة البوليسترات المشتركة المُحضّرة من حمض 3-بنزويل-4-أسيتوكسي بنزويك وحمض 4-أسيتوكسي بنزويك.

الجدول (16-3): تبعيّة درجة حرارة الانتقال الزجاجي ونقطة الانصهار للتركيبة

نسبة مئوية موليّة من 4-ABA [a]	T_g \ [°C]	T_m \ [°C]
0.35	110	152
0.50	120	152
0.65	112	184
0.75	114	306
0.85	—	334

[a] 4-ABA : حمض 4- أسيتوكسي بنزويك

مونومير مشترك: حمض 3-بنزويل -4- أسيتوكسي بنزويك

لا تتغيّر درجة حرارة الانتقال الزجاجي تغيّراً جوهرياً مع التركيبة. ولكنّ نقطة الانصهار تزداد مع كميّة حمض 4-أسيتوكسي بنزويك، الذي هو أقلّ جسامة من حمض 3-بنزويل -4-أسيتوكسي بنزويك[17]. تمتلك البوليسترات العطريّة مُقاومة حراريّة مرتفعة بسبب ارتفاع تبلّرها.

3.3.16. الخواص الكهربائيّة والبصريّة

يمكن التأثير في توجيه البلّورات السائلة بواسطة حقل كهربائي. تجعل هذه الخاصّة البلّورات السائلة البوليميريّة جذّابة للاستعمال في شاشات البلّورات السائلة LCDs. تخضع بعض البلّورات السائلة لاستقطاب كهربائي تلقائي حتّى مع غياب حقل كهربائي خارجي. تُسمّى هذه الظاهرة باسم الكهرحديديّة.

4.16. التطبيقات

لقد وجدت بوليميرات البلّورات السائلة عدداً من التطبيقات، تشمل ما يلي[7,14]:

- الألياف العالية الجساءة والعالية المقاومة،
- المكوّنات المقولبة الدقيقة،
- الأغشية الحاجزة،
- البوليميرات الكهرليتية الصلبة،
- إضافات مُعالجة الصهارة،
- تجهيزات تخزين المعلومات العكوسة،
- أدوات الجراحة بالتنظير،
- البضائع الرياضيّة،
- الشاشات الكهربصريّة.

1.4.16. المواد المركّبة في المكان

المواد المركّبة في المكان[27] (in situ composites) هي مواد مركّبة مكوّنة من بوليمير مُتلدّن حرارياً وبلّور سائل بوليميري. يُطبّق هذا المفهوم على صفوف متنوّعة من البوليميرات. يُلخّص الجدول (16-4) الدراسات الحديثة والبوليميرات التي تُكوّن المواد المركّبة في المكان.

أثناء التصنيع، تكوّن بوليميرات البلّور السائل لُييفات دقيقة تُقوّي الحاضنة البوليميريّة المتلدّنة حرارياً. تُشبه آليّة التقوية تلك الموافقة للألياف الزجاجيّة. ولكن حين تكون خفّة الوزن مسألة أساسيّة تصبح المواد المركّبة في المكان أفضل مقارنةً بالألياف الزجاجيّة[7].

إضافة إلى ذلك، تُبدي بوليميرات البلّور السائل لزوجات أخفض بكثير من البوليميرات الأخرى. لهذا السبب، فإنّ إمكانية تشغيل المواد المركّبة المقوّاة ببوليميرات البلّور السائل أفضل. وبالطبع فإنّ ثمن بوليميرات البلّور السائل أعلى من ثمن الألياف الزجاجيّة.

الجدول (16-4): البوليميرات الحاضنة في حالة المواد المركّبة في المكان

البوليمير	المراجع
مطاط الإيثيلين أكريليك	29
مطاطيات الفلوروكربون	30
پولي (أميد)	32,31
پولي (كربونات)	36-33
پولي (إستر)	37
پولي (ترفتالات الإيثيلين)	39,38
پولي (نفتالات الإيثيلين)	40
پولي (إيثر إيثر كيتون)	41
پولي (إيثيلين)	42
پولي (بروبيلين)	45-43
پولي (سلفون)	27
بوليمير مشترك ثلاثي الكتلة: ستيرين-(إيثيلين بوتيلين)-ستيرين	50-46

إنّ التوجيه الخاصّ لبوليميرات البلّور السائل في اتجاه التدفّق يُسبّب ترقّق قصّ عند معدلات قصّ منخفضة. تحبّذ قوى القصّ المرتفعة تكوين اللّييفات. في حالة مزائج الپولي (إستر) العطري وLCP تكون نسبة اللزوجة أكثر استجابة في التحكّم بالمورفولوجيا [40].

ولأنّ معظم بوليميرات البلّور السائل لا تقبل الامتزاج مع البوليميرات التقليديّة، تكون الخواص الميكانيكيّة أقل من تلك التي تتنبّأ بها الدراسة النظريّة. ينتج هذا من سوء الالتصاق في السطح البيني. وفي الحقيقة، يمكن التغلّب على هذه المشكلة بإجراء وِفاق مُناسب. يمكن استعمال عوامل التوافق نفسها التي تُستعمل في الحقول الأخرى. تُساعد عوامل التوافق في تحسين تشتّت الألياف، وتزيد النسبة البُعديّة للّيف. يُلخّص الجدول (16-5) عوامل التوافق هذه.

يمكن بناء مُخطّطات الطور للنظم التي جرى وِفاقها بهدف توقّع الشروط التي يحدث فيها تكوّن اللّييفات في المكان [51].

الجدول (5-16): عوامل توافق لمزائج بوليميرات البلّورات السائلة

الحاضنة	المركّب	المراجع
پولي (بروبيلين)	PP مُطعّم بأنهيدريد الماليك	52
پولي (بروبيلين)	مطّاطيات ملدّنة حرارياً	53
پولي (بروبيلين)	پولي(ستيرين-إيثيلين بوتيلين-ستيرين)	53
پولي (إيثر إيميد)	پولي(إيبوكسيد)	54
پولي (أميد)	بوليمير مشترك أنهيدريد الماليك\ستيرين	55

تؤثّر شروط المعالجة تأثيراً كبيراً في مورفولوجيا الطورين. المورفولوجيا المثاليّة هي حيث يمتطّ بوليمير البلّور السائل ليعطي لُييفات، ولكن يمكن أن نحصل على مورفولوجيا بهيئة قطيرات كرويّة. القضيّة الأخرى، هي ارتفاع درجة حرارة انصهار بوليميرات البلّور السائل. ولذلك تمكن ملاحظة تدهور في الراتنج الحاضن عند المزج براتنجات حاضنة تقليديّة.

لقد تبيّن أنّ تكوّن اللُّييفات في مزائج پولي (كربونات) (PC) وLCP يتحسّن عند إضافة خرزات زجاجيّة[56,35]. تعمل السيليكا النانوية بالأسلوب نفسه. فمثلاً، وُجِدَ أنّ إضافة سيليكا نانوي إلى مزائج LCP\PC يؤدّي إلى خفض اللزوجة[36]. يتعلّق انخفاض اللزوجة بتكوّن لييفات LCP الذي تُعزّزه السيليكا النانويّة. تؤدي إضافة حوالى 5 في المئة من السيليكا النانويّة إلى مزائج LCP والپولي (سلفون) إلى تكوّن لييفات طويلة وموجّهة بشكل تام في التدفق الشعري[57]. تُكوّن السيليكا النانويّة شبكة في الحاضنة تزيد من مرونتها، وهذا المفعول مسؤول عن تحسّن تكوّن اللُّييفات.

في راتنجات البولي (إستر) غير المُشبعة، تؤدّي إضافة بوليميرات بلّورات سائلة إلى تحسين الالتصاق بالألياف الزجاجيّة[37]. وتتحسّن بالإضافة إلى ذلك الخواص الميكانيكيّة. كما تؤدي إضافة بوليميرات بلّورات سائلة إلى حاضنات مطاطية إلى تحسين الاستقرار الحراري[50].

2.4.16. تخزين المعطيات ضوئياً

إنّ بوليميرات البلّورات السائلة ذات السلاسل الجانبيّة النيماتيّة والسميكتيّة مُناسبة كوسائط بصريّة لتخزين المعطيات. وتقنيّة التسجيل بالأسلوب الحراري هي تقنيّة خاصّة في هذا الشأن[58]. حيث يجري توليد مركز تبديد بصري عن طريق تسخينٍ موضعي. ولكن يمتلك التسجيل بالأسلوب الحراري عدداً من المساوئ مثل بطء زمن الاستجابة، وانخفاض الميز [14].

وكذلك، يمكن استعمال أغشية البلّورات السائلة، أو الأغشية البوليميريّة اللامتبلّرة، المحتوية على زمر الآزوبنزين الحسّاسة للضوء في التخزين البصري للمعطيات. تمرّ مركّبات الآزوبنزين بسيرورات تكوّن إيزوميرات بفِعل الضوء[59]. تُبدي مركّبات الآزوبنزين المرتبطة بالبوليميرات توجيهاً موجّهاً عند تعريضها لضوء مُستقطب ذي طول موجة مُناسب. إنّ التعرّض لضوء مُستقطب خطياً يقود إلى توجيه هذه الزمر توجيهاً عمودياً على اتجاه الاستقطاب. ويمكن أن يحدث في البوليمير انكسار مُضاعف مُحرّضٌ ضوئياً.

تعود فكرة استعمال هذا الأثر في التخزين البصري العكوس للمعطيات إلى تودوروف (Todorov)[61,60] ورينغسدورف (Ringsdorf)[62]، وهو يُسمّى حالياً باسم التسجيل بالأسلوب الضوئي. تكمن ميزة التسجيل بالأسلوب الضوئي على التسجيل بالأسلوب الحراري في الميز الأعلى، وسرعة الكتابة، وإمكانية التسجيل المتعدّد (Multiplex recording)[14].

وعليه، عند تشعيع غشاء من هذه الموادّ بضوء مُستقطب خطيّاً أو غير مُستقطب، يمكن لمعلومات بصريّة أن تُكتب، أو تُمحى، أو أن تُعاد كتابتها على الغشاء البوليميري. وتحديداً يُسبّب التشعيع انكساراً ثنائياً مُحرّضاً بصرياً[63]. يمكن سبر المعلومات المكتوبة بهذه الطريقة بقياس الخواص البصريّة للمادّة. وبهذه الطريقة يجري استرجاع المعلومات.

من وُجهة النظر الجزيئيّة، يتحوّل الآزوبنزين من الحالة مفروق trans إلى الحالة مقرون cis. بتفاعل تكوّن الإيزوميرات هذا تترادف زمر الآزوبنزين غير الموجّهة سابقاً ترادفاً عمودياً على مستوي استقطاب الضوء الوارد. يتسبّب هذا الترادف بجعل المساحات المُشعّعة ذات انكسار ثنائي عالٍ.

يمكن إدخال زمر الآزو في البوليميرات عن طريق مونوميرات مؤسّسة على قاعدة وحدات أكريلات أوميتاكريلات يجري ربط سلاسل جانبيّة محتوية على زمر آزو إليها. يبيّن الشكل (7-16) اصطناع مثل هذه المونوميرات.

إضافة إلى ذلك، يجري إدخال وحدات ميزوجينيّة(*) (Mesogenic units) إلى البوليمير. تُربط الوحدات الميزوجينيّة بالطريقة نفسها التي يجري فيها ربط أصبغة الآزو. وهي لا تحتاج بالضرورة إلى امتصاص الضوء الفاعل لأنها تؤدي دور زمر جزيئيّة منفعلة. تقتصر مهمّتها على زيادة شدّة الانكسار المُضاعف المُحرّض ضوئياً، وعلى جعله مستقرّاً بعد انتهاء فعل الضوء [59].

وبهدف تحسين انحلاليّة البوليمير يمكن دمج كِسَر أخرى :

1. كوحدات مونوميرية تجري مُكاملتها عشوائياً في السلسلة الرئيسيّة،
2. أو كزمر جانبيّة عند مواقع الارتباط بين الآزوبنزين والمُباعد،
3. أو كزمر نهائيّة عند الطرف الحرّ من صباغ الآزو.

OH
O
+
HO
N
H
O
N
O
H
Br
OH
O
N
O
HO
N≡N⁺
N
N
N
O
N
N
N
N
N
N
O
HO

الشكل (7-16): اصطناع ميتاكريلات محتو على آزوبنزين [59]

(*) وحدات تُعطي للبوليمير طبيعته البلّوريّة السائلة (المترجم).

فمثلاً، يمكن تحسين الانحلاليّة بواسطة جزيئات الصباغ المحتوية على زمر هيدروكسيل متدليّة أو بإدخال ثنائي ميثيل أكريل أميد في البوليمير. يُحسِّن إدخال ثنائي ميثيل أكريل أميد أيضاً عَكوسيّةَ حركيّةِ الإضاءة.

لإنتاج تجهيزات تخزين، يجري إنتاج بوليميرات من المونوميرات، ويجري إنتاج أغشية بوليميريّة بالطلي الدوّامي من محلول. وتُحضَّر أغشية بسماكة نموذجيّة قدرها $200\,\mathrm{nm}$.

عند الكتابة يجري تشعيع العيّنات من جهة البوليمير بواسطة ضوء ليزري مُستقطب وارد عمودي عليها (سيرورة الكتابة). يُستعمل ليزر بشوارد الأرغون عند طول موجة قدره $514\,\mathrm{nm}$ بصفته مصدراً ضوئياً بشدّة قدرها $100\,\mathrm{mW\,cm^{-2}}$. بهذه الطريقة، تتحرّض دورات تكوّن إيزوميرات مفروق-مقرون-مفروق في جزيئات زمرة آزوبنزين الجانبيّة في البوليمير، مؤدّية بذلك إلى توجيه صافٍ للزمر الجانبيّة بعيداً عن اتجاه استقطاب الليزر. يُمكن أن تُتبَع هذه التفاعلات بانكسار مُضاعف Δn في مستوي الغشاء البوليميري. يجري تعيين سلوك الانكسار المُضاعف المُحرّض عند $633\,\mathrm{nm}$ تجريبياً بواسطة ليزر هيليوم-نيون بشدّة قدرها $\mathrm{mW\,cm^{-2}}$، وهو ما يُعرف بليزر القراءة.

الإسترات المالونيّة هي أنواع أخرى من المونوميرات المحتوية على الآزوبنزين[63]. يُثبّت صباغ الآزو، المعروف باسم ديسبرس رد Disperse Red 1، بصفته وظيفة إستر. ثُمّ تُحضّر بوليميرات بولي (إستر مالونيك) بتفاعل ذرات الهيدروجين النشطة في مركّب الإستر مالونيك مع مركّبات α،ω-ألكان أو المركّبات العطريّة، مثل ثنائي بروموكزيليلين بوجود هيدريد الصوديوم.

3.4.16. الأطوار المستقرّة

تنفصل الأطوار المستقرّة التقليديّة تبعاً لقطبيّتها، وتبعاً لتفاعلاتها المتبادلة مع المادّة المُحلّلة. وبالمقابل تمتلك بوليميرات البلّورات السائلة خاصّة تقنيّة إضافيّة هي أنها تنفصل بهيئتها الجزيئيّة عن المادّة المُحلّلة. تُركّز أكثريّة الدراسات على الكروماتوغرافيا الغازيّة (GC).

يمكن أن تُعاني مواد البلّورات السائلة ذات الوزن الجزيئي المنخفض تطايراً عالياً. لهذا السبب يمكن تحقيق الانفصالات التي تحتاج إلى درجات حرارة عالية بنجاح أكبر بواسطة بوليميرات البلّورات السائلة. يمكن توصيف مواد البلّورات السائلة بما فيها بوليميرات البلّورات السائلة بواسطة الكروماتوغرافيا الغازيّة العكسيّة [64].

تُستعمل البوليميرات ذات السلسلة الرئيسيّة من پولي (سيلوكسان) وسلسلة جانبيّة متدليّة من زمر بلّوريّة سائلة استعمالاً شائعاً. أمّا زمر السلاسل الجانبيّة البلّوريّة السائلة فهي مُعقّدات عضويّة مع التوتياء أو النيكل أو الإيثرات التاجيّة [65]. يُسمّى هذا النوع من البوليميرات باسم الپولي (سيلوكسان) الميزومورفي أي البلوريّ السائل. تُبدي السلاسل الجانبيّة المؤسّسة على 4-بيفينيل -4- أليل أوكسي بنزوات أداء فصل خاصّ في حالة المركّبات الراسيمية. [66]

لقد جرى استعمال بعض السلاسل الجانبيّة البلّوريّة السائلة المؤسّسة على الأكريلات بصفتها أطواراً مستقرّة لكلٍّ من الكروماتوغرافيا السائلة (LC) والكروماتوغرافيا الغازيّة (GC) [68,67]. لقد جرى وصف تحضير بوليميرات بلّورات سائلة مناسبة لفصل مركّبات ثنائي بنزو ديوكسين، وثنائي بنزو فوران المتعدّدة الكَلْوَرة، وغير ذلك من المركّبات العطريّة المتعدّدة الكَلْوَرة [69]. إضافة إلى ذلك، فقد جرى في الأدبيات عرض مجموعة موسّعة من الأطوار المستقرّة للكروماتوغرافيا الغازيّة من بوليميرات البلّورات السائلة، مع أمثلة على تطبيقات [65].

إنّ تطبيق استعمال بوليميرات البلّورات السائلة كطور مستقر في الكروماتوغرافيا السائلة أقل شيوعاً من استعمالها في الكروماتوغرافيا الغازيّة [70]. هناك طريقتان أساسيّتان لتحضير أطوار مستقرّة بلّوريّة سائلة، وتحديداً:

1. ربط جزيئات بلّورات سائلة منخفضة الوزن الجزيئي بجسيمات هلام سيليكا،
2. أو طلاء بوليميرات البلّورات السائلة على السيليكا أو ربطها بها.

بالطبع، كما الطريقة الثانية تؤدّي الطريقة الأولى إلى بوليميرات، إلاّ أنّه في الطريقة الأولى نحصل على مواد هجينة تحتوي على مواد غير عضويّة ومواد عضويّة.

ولقد جرت محاولة استعمال مواد بلّورات سائلة حاملة وظيفة كلوريد حمض لربطها بزمرة السيلانول في السيليكا. لا يبدو التفاعل المباشر ناجحاً، وكذلك لم ينجح المُباعد ذو

السيلان المُستبدَل فيه ثنائي كلورو ثنائي الميثيل. يُبيّن الشكل (8-16) مُخطّط التفاعل. ولكن يُلاحظ أداء فصل في حالة توضيع البلّورات السائلة أكثر منه في حالة ربطها[71]. لقد كانت مواد البلّورات السائلة المُستعملة في هذه الدراسة مؤسّسة على قاعدة كِسَر كولِستيرية. ويُشكُّ أنّ فشل التفاعل ناتج من كِبر حجم زمرة الكولِستيريل. وفي دراسة أخرى جرت إضافة ثنائي ميثيل كلورو سيلان إلى زمرة الأليل في 4-ميثوكسي فينيل-4-أليل أوكسي بنزوات. يمكن ربط هذه المادّة الوسطيّة إلى السيليكا[72]. ولقد جرى استعراض طرق متعدّدة أخرى لتثبيت كِسَر البلّورات السائلة على السيليكا[70].

إنّ الميزة الأساسيّة في استعمال بوليميرات البلّورات السائلة بصفتها أطواراً مستقرّة لتطبيقات الكروماتوغرافيا السائلة هي أنّ طلاء البوليميرات على هلام السيليكا هي إجرائيّة بسيطة. ومن ناحية أخرى، يمكن تثبيت البوليميرات المشطيّة الشكل، المحضّرة من أكريلات الأوكتاديسيل و3-ميركابتوبروبيل ثلاثي ميثوكسي سيلان بصفته عامل انتقال سلسلة، على هلام السيلكا بالربط. لقد تبيّن أن التِلومير (Telomer) يسلك سلوك مادّة نيماتيّة في المجال $42-47^{o}C$. ويمكن تحقيق فصل للإيزوميرات الهندسيّة[73].

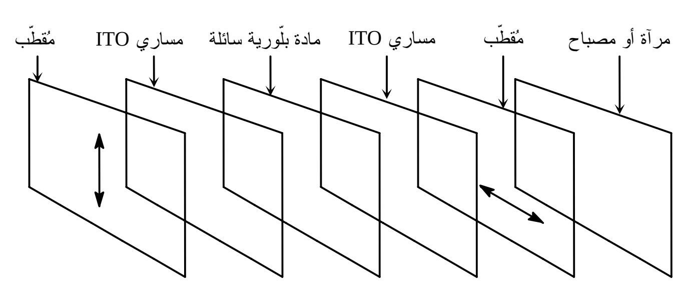
الشكل (8-16): تثبيت كِسَر البلّورات السائلة على السيليكا[71,70]

4.4.16. شاشات البلّورات السائلة

لقد قدّم موزلي (Mosley) [74]وكاستيلانو (Castellano) [75] تاريخ شاشات البلّورات السائلة (LCD). يتطلّب تطوير تركيبات شاشات البلّورات السائلة معرفة خبيرة، أبعد بكثير من الكيمياء العضويّة، وهي معروضة في مكان آخر [76]. سنكتفي هنا بمناقشة المفاهيم الأساسيّة لشاشات البلّورات السائلة، وسنستعرض بوليميرات البلّورات السائلة المستعملة في هذا الحقل.

يُبيّن الشكل (9-16) رسماً تخطيطياً لشاشة عرض بالبلّورات السائلة. في أبسط الحالات تُبنى شاشة البلّورات السائلة من:

1. مُقطِّب شاقولي،
2. نسق من مساري أوكسيد القصدير والإنديوم الموضّعة على زجاج،
3. حاضنة من البلّور السائل،
4. نسق من مساري أوكسيد القصدير والإنديوم الموضّعة على زجاج،
5. مُقطّب أفقي،
6. مرآة أو منبع ضوئي.



الشكل (9-16): مُخطّط شاشة بلّورات سائلة

تُعالج سطوح المساري التي تكون على تماس مع الحاضنة البلّورية السائلة بطبقة بهدف مُحاذاة جزيئات البلّور السائل في اتجاه مُحدّد. تتكوّن طبقة المحاذاة هذه من بوليمير مُمشّط في اتجاه محدّد. هناك عدّة مبادئ حول كيفيّة تحقيق المُحاذاة. في تجهيزة نيماتيّة ملفوفة، تكون اتجاهات مُحاذاة السطح عند المسريَين متعامدة. ولهذا السبب، تتحاذى الجزيئات في نمط لولبي على طول الخليّة عند غياب حقل كهربائي. وهذا هو النمط

الشفّاف في حالة تجهيزة نيماتيّة ملفوفة. عند تطبيق حقل كهربائي، تترادف البلّورات السائلة موازية للحقل الكهربائي. ويحدث تغيّر في زاوية دوران الضوء، مما يُسبب تغيّراً في شفافيّة التجهيزة. عندما يكون العنصر الأخير مرآة تكون شاشة البلّورات السائلة من النوع العاكس، وعندما يجري تركيب مصدر للضوء، تكون شاشة البلّورات السائلة من النوع المُضاء من الخلف. هناك مُركّبات إضافيّة في شاشة بلّورات سائلة، مثل مُرشّحات الألوان، وعناصر تأخير الانعكاس وغير ذلك.

في حالة شاشات البلّورات السائلة المترادفة شاقولياً، ينعكس الموقف. تصطف المحاور الطويلة لجزيئات البلّور السائل عموديّة على الركيزة في حالة عدم وجود حقل كهربائي بين المساري. وعليه، باستعمال صفائح استقطاب، يُحتجز الضوء تماماً عند غياب الحقل الكهربائي. ولأن سطوع النمط العاتم ضعيف جدّاً، يمكن تحقيق نسبة تباين أعلى من تلك التي نجدها في التجهيزات النيماتيّة الملفوفة [77].

يمكن أن يكون البوليمير في طبقة المُحاذاة بوليمر پولي (إيميد)، يجري طليه طلياً دوّامياً من محلول. وبعد التجفيف، يجري تكوين غشاء سماكته $0.1\mu m$ عند درجة حرارة قدرها $200^{o}C$. يجري بعد ذلك مسح الغشاء باتجاه واحد حتّى يؤدّي دور طبقة ترادف أو مُحاذاة.

أظهرت الدراسة بسرعة أن لزوجة مُعظم البوليميرات النيماتيّة مرتفعة إلى درجة تجعل منها موادّ غير مُناسبة للاستعمال في التجهيزات السريعة التبديل. ولكن يمكن استعمال هذه المواد في المُركِّبات المُساعِدة المُتعلّقة بشاشات العرض، مثل المقطّبات، وأغشية التأخير، وحاضنات التشتيت البوليميريّة [14].

1.4.4.16. تثبيت البوليميرات

ليست المواد البلّوريّة السائلة في شاشات البلّورات السائلة بالضرورة بلّورات سائلة بوليميريّة. ولكن حتى يجري تثبيت المادّة البلّوريّة السائلة، تُستعمل بوليميرات تقليديّة للتضمين وبوليمرات بلّورات سائلة أيضاً. تجمع السلاسل الجانبيّة من بوليميرات البلّورات السائلة خواص البلّورات السائلة والبوليميرات ذات السلاسل الرئيسيّة المرنة. ولأن كِسَر

البلّورات السائلة مُثبّتة على السلاسل الرئيسيّة للبوليمير، فإنّ هذا النوع من البلّورات السائلة لا يسيل كما هي حال البلّورات السائلة المونوميريّة.

تتكوّن مواد البلّورات السائلة الشائعة من [78]:

- بلّورات سائلة في شبكات بوليميريّة،
- أو بلّورات سائلة مُشتّتة بوليميرياً.

تُصنع الشبكات البوليميريّة ذات البلّورات السائلة بطريقة بلمرة فصل الطور. يُصنع محلول من البلّور السائل بنسبة (70–90 في المئة) ومن مونومير قابل للبلمرة أو أوليغومير يوضع في الخليّة. تُستهلّ البلمرة بالتشعيع بالضوء فوق البنفسجي. ومع تقدّم البلمرة يمكن أن يحدث فصلٌ في الطور بين البلّور السائل والبوليمير. وبذلك يُكوّن البوليمير نموذج شبكة في البلّور السائل [78].

يمكن للمونوميرات أن تتكوّن من مزيج من 2-هيدروكسي إيثيل ميتاكريلات، وفينوكسي إيثيل أكريلات، وپولي (إيثيلين غليكول ثنائي أكريلات)، وپولي (رباعي ميثيلين غليكول) [79]. تُبدي البلّورات السائلة، من أنواع السيانوبيفينيل والسيانوفينيل حلقي الهكسان والسيانوهكسيل حلقي الهكسان، استجابة عاليّة للحقل الكهربائي.

في نظام تثبيت بوليميري، تُحبس بإحكام مادّة مركّبة بلّوريّة سائلة، فيها مُركِّبة قابلة للبلمرة ممزوجة ببلّور سائل، بين ركيزتين. تُرصف جزيئات البلّور السائل عن طريق تطبيق فرق كمون بين الركيزتين، ثُم تبدأ البلمرة.

وبذلك يجري الحصول على طبقة من البلّور السائل تكون فيها الجزيئات مرصوفة في اتجاه محدّدٍ سلفاً، ويمكن بذلك تثبيت اتجاه رصف جزيئات البلّورات السائلة. ويجري اختيار المواد التي تقبل البلمرة بالتسخين أو بالأشعّة فوق البنفسجيّة كمونوميرات [80].

يُضاف أحادي أكريلات بلّور سائل بكميّة حوالى 2.5 في المئة إلى بلّور سائل. وبعد حقن مادّة البلّور السائل بين الركيزتين، يجري إنضاج المونوميرات عن طريق تشعيع طبقة البلّور السائل بالأشعّة فوق البنفسجيّة بينما يُطبّق فرق كمون قدره 5 فولت على طبقة البلّور

السائل. يمكن، بهذه السيرورة تكوين بوليميرات مترادفة في اتجاه ارتصاف جزيئات البلّور السائل. وبكلمات أخرى، يمكن تثبيت ترادف البلّور السائل أثناء تطبيق فرق كمون منخفض.

في الغالب تكون مونوميرات البلّور السائل القابلة للبلمرة الضوئيّة مؤسّسة على قاعدة زمر الأكريلات التي يجري إدخالها في وحدات البلّور السائل. الأمثلة على ذلك مبيّنة في الشكلين (16-3) و(16-4). إضافة إلى ذلك، تمكن بلمرة مونوميرات البلّورات السائلة ذات وحدات الأوكسيتان المتدلّية، انظر الشكل (16-5)، بفتح الحلقات. يجري طليٌ دوّامي للتركيبات ثُمّ تُستهلُّ البلمرة بالضوء فوق البنفسجي.

2.4.4.16. **التبعيّة لزاوية الرؤية**

يُمكن أن تُعاني شاشات البلّورات السائلة التقليديّة تبعيّة لزاوية الرؤية. هذا يعني أن جودة الشاشة تكون أخفض عند النظر إلى الشاشة بشكل مائل مُقارنة بحالة النظر إليها من موقع ناظمي عليها[21]. وعموماً تكون زاوية الرؤية الواسعة أمراً مرغوباً.

يمكن توسيع زاوية الرؤية في شاشات البلّورات السائلة من النمط النيماتيّ الهجينة الترادف، أو في شاشات البلّور السائل من النمط المنحني المُعوَّض بصرياً[81]. في النوع الأخير، تكون جزيئات البلّور السائل مترادفة على نحو موازٍ للمسريين، إلى حدٍّ ما، في المناطق الخارجيّة من الخليّة، ثُمّ يزداد ميلها تدريجيّاً حتّى تصل إلى مركز الخليّة فتكون جزيئات البلّور السائل عموديّة على المسريين. وبنتيجة ذلك يجري تحقيق زاوية رؤية واسعة. للحصول على هذا الترادف المنحني لجزيئات البلّور السائل، يُستعمل عامل توجيه أفقي موجّه بالاتجاه نفسه، ويُطبّق بدايةً فرق كمون مرتفع. وكذلك تتحرّك جزيئات البلّورات السائلة في الاتجاه نفسه عند عملها، مُحقّقة بذلك زاوية رؤية واسعة إضافة إلى أزمنة استجابة سريعة.

يمكن توسيع زاوية الرؤية إذا جرى إدخال طبقة إضافيّة بين خليّة البلّور السائل والمُقطّب. يُمكن استعمال كِسَر كولِستيريّة قابلة للبلمرة ضوئياً، مُعدّلة بمُباعدات ووحدات أكريلية لبناء مثل طبقات التبطيء هذه[21]. يبيّن الشكل (16-3) أمثلة على هذه المونوميرات.

5.4.16. تركيبات موصلة كهربائياً

إنّ التركيبات الموصلة كهربائياً القابلة للقولبة بالحقن والمؤسّسة على بوليميرات بلّوريّة سائلة مفيدة في تنوّع واسع من التطبيقات، يشمل:

- التجهيزات الكهركيميائيّة،
- جامعات تيّار البطّاريات،
- التدريع عالي الكفاءة إزاء تداخل التواترات الراديويّة،
- تطبيقات خلايا الوقود.

يجري صنع التركيبات الموصلة كهربائياً عن طريق مزج بوليميرات بلّوريّة سائلة قابلة للقولبة بالحقن وألياف غرافيت مطليّة بالنيكل مُشرّبة براتنج رابط متلدّن حرارياً غير بلّوري سائل. يجري المزج عند درجة حرارة تحت نقطة انصهار البوليمير البلّوري السائل. يُعالَج المزيج في آلة قولبة بالحقن. إنّ التوازن بين الموصليّة الكهربائيّة، وقابليّة التشغيل، والخواص البنيويّة أمرٌ مرغوب[82]. يُلخّص الجدول (16-6) المواد في حالة التركيبات الموصلة كهربائياً.

الجدول (16-6): المواد في حالة التركيبات الموصلة كهربائياً[82]

المُركّبة	ملاحظة	المُصنّع
Zenite® HX8000	بوليمير بلّوري سائل	DuPont
PPI-1204-Ni60	ألياف غرافيت [a]	Composite Materials
PPI-1208-Ni60	ألياف غرافيت [a]	Composite Materials
PPI-1204-NiCu40	ألياف غرافيت [b]	Composite Materials
Thermocarb® CF300	مسحوق غرافيت	Conoco

[a] مطلي بالنيكل، راتنج مشرّب.

[b] مطلي بالنحاس-النيكل، راتنج مشرّب.

5.16. المورّدون والعلامات التجاريّة

يبيّن الجدول (16-7) الموردين والعلامات التجاريّة. ولقد جرى تلخيص المونوميرات والوحدات البنيويّة المستعملة في بوليميرات البلّوريّة السائلة في الأدبيات[8,7]. إن أنواع ڤيكترا ®Vectra هي بوليميرات إسترية مشتركة عشوائية مؤسّسة على HBA وحمض 2-هيدروكسي-6-نفتويك أو بوليميرات إستر أميد مشتركة مؤسّسة على 4-أمينوفينول وTPA[7]. أمّا أنواع كسيدار ®Xydar فهي بوليميرات پولي(إستر) تامّة العطريّة مؤسّسة على HBA وBP وTPA[7]. إن بوليمير پولي (ترفتالات الإيثيلين) الخالص ليس بوليميراً بلّوريّاً سائلاً، ولكنه يُصبح كذلك عند إدخال HBA. تعمل زمر الإيثيلين كمُباعدات مرنة تُخفّض درجة حرارة الانتقال النيماتيّ. الأنواع المتوفرة تجارياً من هذا النمط هي X7G وأنواع Rodrun. ويبيّن الجدول (16-8) الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع.

الجدول (16-7): أمثلة على بوليميرات بلّوريّة سائلة متوفرة تجارياً

المُنتِج	الاسم التجاري
Sumitomo Chemicals	Ekonol®
Lati	Laxtar®
Mitsubishi Engineering Plastics	Novaccurate®
Dainippon Ink & Chemicals	Octa®
Unitika	Rodrun…
Toray Industries	Siveras™
Sumitomo Chemicals	Sumikasuper®
Eastman	Titan®
Kuraray Co., Ltd.	Vecstar®
Celanese Ticona, Polyplastics CO., Ltd.	Vectra® A
Ticona	Vectran®
Solvay Advanced Polymers LLC	Xydar®
DuPont	Zenite®
RTP Company	RTP Compounds 34…
Eastman	X7G

الجدول (16-8): الأسماء التجاريّة الواردة في المراجع

الاسم التجاري الوصف	المُورّد
Ekono® E-101 پولي (حمض p- هيدروكسي بنزويك)[25]	Sumitomo Chemicals Co. Ltd.
Irgacure® 907 2-ميثيل -1-[4-(ميثيل ثيو)فينيل]-2-(4-مورفولينيل)-1-بروبانون بادئ ضوئي[21]	Ciba
Optomer® AL1254 پولي (إيميد)[21]	Japan Synthetic Rubber Co.
Rodrun® بوليمير بلّوري سائل[33]	Unitika
Thermocarb® ألياف غرافيت[82]	Conoco
Zenite® بوليمير بلّوري سائل[82]	DuPont

6.16. الأثر البيئي وإعادة التدوير

لمّا كانت المواد المركّبة في المكان تحتوي بوليميرات هندسيّة، كانت قضيّة إعادة تدويرها قضيّة مُهمّة. لقد جرى تحرّي خواص مزائج PC وLCP المُعاد تدويرها. فقد جرى إعداد عيّنات اختبارٍ بمزج PC وLCP ثُمّ قولبتها بالحقن للحصول على عيّنات بكر.

جرى بعد ذلك سحق هذه العيّنة ثُمّ قولبتها بالحقن للحصول على عيّنة مُعادة التدوير بمرحلة واحدة. ثُمّ جرى تكرار عملية السحق والقولبة بالحقن للحصول على عيّنة مُعادة التدوير بعدّة مراحل[33]. لقد جرى تحضير عيّنات مُعادة التدوير حتّى أربع مراحل. ولقد جرى توصيف العيّنات البكر وتلك المُعاد تدويرها بواسطة خواصها الميكانيكيّة والريولوجيّة. أثناء عملية إعادة التدوير يبقى معامل يونغ (Young) شبه ثابت، وتنخفض مُقاومة الشدّ بحوالى 20 في المئة، وبالمقابل يزداد مُعدّل تدفّق الصهارة ازدياداً جوهرياً بازدياد عدد مرّات إعادة التدوير.

يهدف طريق آخر لإعادة التدوير إلى فصل LCP من الحاضنة البوليميريّة[83]. في حالة حاضنة من بوليمير پولي (بروبيلين) (PP) جرى استعمال بثق تفاعلي لخفض الوزن الجزيئي لبوليمير PP. يُسهّل خفض الوزن الجزيئي عمليّة فصل الطور اللاحقة في الزيت المعدني. بهذه الطريقة يمكن استرجاع حوالى 70 في المئة من البوليمير البلّوري السائل بنقاوة تزيد على 96 في المئة. ولقد وُجد أنّه يمكن الاستعاضة جزئياً عن البوليمير البلّوري السائل البكر بالبوليمير البلّوري السائل المُسترجَع لصنع مزائج من PP وLCP، وذلك بدون تغيير الخواص الميكانيكيّة.

المراجع

1. F. Reinitzer. “Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins.” *Monatsh Chemie*: vol. 9, no. 1, December 1888, pp. 421–441.

2. T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, eds., *Crystals that Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals*. Liquid Crystals Book Series. New York: Taylor and Francis, Inc., 2004.

3. P. Palffy-Muhoray. “Orientationally ordered soft matter: The diverse world of liquid crystals.” *Liquid Crystal Communications*: August 2007, pp. 1-16 [electronic] <http://www.e-lc.org/docs/2007_08_26_01_36_22>.

4. P. Palffy-Muhoray. “The diverse world of liquid crystals.” *Physics Today*: vol. 60, no. 9, September 2007, pp. 54–60.

5. S. Chandrasekhar and G. S. Ranganath. “Discotic Liquid Crystals.” *Reports on Progress in Physics*: vol. 53, no. 1, 1990, pp. 57–84.

6. S. Chandrasekhar, S. K. Prasad, G. G. Nair, D. S. S. Rao, S. Kumar, and M. Manickam. Liquid crystal display device. US Patent 6 558 759, assigned to Centre for Liquid Crystal Research (ID), 6 May 2003.

7. S. C. Tjong. “Structure, morphology, mechanical and thermal characteristics of the in situ composites based on liquid crystalline polymers and thermoplastics.” *Materials Science and Engineering R*: vol. 41, nos. 1-2, September 2003, pp. 1–60.

8. A. A. Collyer, ed., *Liquid Crystalline Polymers: From Structures to Applications, volume 1 of Polymer Liquid Crystal Series*. London: Elsevier, 1992.

9. D. Acierno and A. A. Collyer, editors. *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymers, volume 2 of Polymer Liquid Crystal Series*. London: Chapman and Hall, 1996.

10. W. Brostow, editor. *Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals, volume 3* of *Polymer Liquid Crystal Series*. London: Chapman and Hall, 1998.

11. A. M. Donald, A. H. Windle, and S. Hanna. *Liquid Crystalline Polymers*. 2nd ed. Cambridge, MA: Cambridge University Press, 2006.

12. M. Warner and E. M. Terentjev. *Liquid Crystal Elastomers, volume 120 of International Series of Monographs on Physics*. Rev. ed. Oxford: Clarendon Press, 2007.

13. C. B. MacArdle, ed., *Side Chain Liquid Crystal Polymers*. Glasgow: Blackie, 1989.

14. C.-S. Hsu. "The application of side-chain liquid-crystalline polymers." *Progress in Polymer Science*: vol. 22, no. 4, 1997, pp. 829–871.

15. O. Kishiro, H. Kamata, and H. Sakai. Aromatic polyester, aromatic polyesteramide and processes for producing the same. US Patent 5 025 082, assigned to Mitsubishi Kasei Corporation (Tokyo, JP), 18 June 1991.

16. H. Reimann, G. Pipper, H.-P. Weiss, C. Plachetta, and E. M. Koch. Partly aromatic copolyamides of reduced triamine content. US Patent 5 298 595, assigned to BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE), 29 March 1994.

17. J. L. Brewbaker and W. B. Marshall. Liquid crystalline copolyesters of 4-hydroxybenzoic acid and substituted 4-hydroxybenzoic acids. US Patent 5 268 443, assigned to The Dow Chemical Company (Midland, MI), 7 December 1993.

18. T. Kaneko, M. Matsusaki, T. T. Hang, M. Akashi, and N. Kuriyama. Bio-liquid crystal polymer and shaped material using same. US Patent 7 182 884, assigned to Akashi; Mitsuru (Osaka-fu, JP) Toyoda Gosei Co., Ltd. (Aichiken, JP), 27 February 2007.

19. M. S. Connolly. Optically anisotropic melt forming aromatic copolyesters based on t-butylhydroquinone. US Patent 4 664 972, assigned to E. I. Du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 12 May 1987.

20. T. Matsumoto and H. Mazaki. Liquid crystalline oxetane compound, polymerizable liquid crystalline composition, method for producing liquid crystal film, optical film, and liquid crystal display. US Patent 7 087 273, assigned to Nippon Oil Corporation (Tokyo, JP), 8 August 2006.

21. K. Kashima. Cholesteric reflective retardation optical element with directors at top surface of optical element parallel to those at the bottom surface of the optical element. US Patent 7 202 926, assigned to Dai Nippon Printing Co., Ltd. (Tokyo, JP), 10 April 2007.

22. J. L. Brewbaker and W. B. Marshall. Melt processable thermotropic aromatic copolyesters. US Patent 5 071 942, assigned to The Dow Chemical Company (Midland, MI), 10 December 1991.

23. K. Matsuoka and K. Kawata. Optical compensation sheet, liquid crystal display device, and liquid crystal composition. US Patent 6 444 280, assigned to Fuji Photo Film Co., Ltd. (Minami-Ashigara, JP), 3 September 2002.

24. K. Tasaka, T. Yajima, N. Kuzuhara, and H. Umeda. Optical compensation film, viewing angle compensation integral type polarizing plate and liquid crystal display apparatus. US Patent 7 105 213, assigned to Konica Minolta Holdings, INC (Tokyo, JP), 12 September 2006.

25. H. Sugimoto, Y. Ohbe, and K. Hayatsu. Process for producing aromatic polyesters. US Patent 5 055 546, assigned to Sumitomo Chemical Company, Ltd. (Osaka, JP), 8 October 1991.

26. T.-S. Chung and X. Jin. “Studies on the phase transition and thermal stability of Xydar and Zenite series liquid crystalline polymers.” *Polymer Engineering and Science*: vol. 40, no. 4, 2000, pp. 841–856.

27. G. Kiss. “In situ composites: Blends of isotropic polymers and thermotropic liquid crystalline polymers.” *Polymer Engineering and Science:* vol. 27, 1987, pp. 410–423.

28. IDES Integrated Design Engineering Systems. The Plastics Web®. IDES Inc. 209 Grand Avenue Laramie, WY 82070 USA [electronic] <http://www.ides.com/prospector>, 2006.

29. E. Shiva Kumar, C. Das, K. Banik, and G. Mennig. “Viscoelastic properties of in situ composite based on ethylene acrylic elastomer (AEM) and liquid crystalline polymer (LCP) blend.” *Composites Science and Technology*: vol. 67, no. 6, May 2007, pp. 1202–1209.

30. E. Shivakumar, C. Das, E. Segal, and M. Narkis. “Viscoelastic properties of ternary in situ elastomer composites based on fluorocarbon, acrylic elastomers and thermotropic liquid crystalline polymer blends.” *Polymer*: vol. 46, no. 10, April 2005, pp. 3363–3371.

31. M. Kurokawa and S. Nagai. “Reinforcement of polyamide 6 with thermotropic liquid crystalline polymer.” *Polymer Engineering and Science:* vol. 39, 1999, pp. 872–880.

32. S. C. Tjong, R. K. Y. Li, and X. Xie. “Properties of in situ composites based on semiflexible thermotropic liquid crystalline copolyesteramide and polyamide 66 blends.” *Polymer Journal* (Tokyo): vol. 32, 2000, pp. 907–914.

33. Q. W. Xu and H. C. Man. “Recycling of the Rodrun LC-5000 LCP/polycarbonate in situ composites.” *Polymer*: vol. 41, no. 20, September 2000, pp. 7391–7397.

34. X. Zheng, B. Zhang, J. Zhang, Y. Xue, and J. He. “Flow properties and morphology of PC/LCP blends affected by the addition of glass fiber and resulted mutual influences.” *International Polymer Processing*: vol. 18, 2003, pp. 3–11.

35. P. Chen, J. Zhang, and J. He. “Morphology evolution of a liquid crystalline polymer confined by highly packed glass beads in polycarbonate.” *Polymer*: vol. 46, no. 18, August 2005, pp. 7652–7657.

36. L.-C. Wu, P. Chen, J. Chen, J. Zhang, and J.-S. He. “Noticeable viscosity reduction of polycarbonate melts caused jointly by nano-silica filling and TLCP fibrillation.” *Polymer Engineering and Science:* vol. 47, 2007, pp. 757–764.

37. X.-B. Yu, C. Wei, and F.-A. Zhang. “Studies on the mechanical and dynamic mechanical properties of thermotropic liquid crystalline polymer/unsaturated polyester/glass fiber in situ hybrid composites.” *Advanced Polymer Technology*: vol. 17, 2006, pp. 534– 539.

38. L. Pan and B. Liang. “A comparative study of in-situ composite fibers reinforced with different rigid liquid crystalline polymers.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 70, 1998, pp. 1035–1045.

39. W. Grasser, H.-W. Schmidt, and R. Giesa. “Fibers spun from poly(ethylene terephthalate) blended with a thermotropic liquid crystalline copolyester with non-coplanar biphenylene units.” *Polymer*: vol. 42, no. 21, October 2001, pp. 8517–8527.

40. J. Y. Kim and S. H. Kim. “In situ fibril formation of thermotropic liquid crystal polymer in polyesters blends.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 43, 2005, pp. 3600–3610.

41. J. He, Y. Wang, and H. Zhang. “In situ hybrid composites of thermoplastic poly(ether ether ketone), poly(ether sulfone) and polycarbonate.” *Composites Science and Technology*: vol. 60, 2000, pp. 1919–1930.

42. S. Saengsuwan, S. Bualek-Limcharoen, G. R. Mitchell, and R. H. Olley. “Thermotropic liquid crystalline polymer (Rodrun LC5000)/ polypropylene in situ composite films: Rheology, morphology, molecular orientation and tensile properties.” *Polymer*: vol. 44, 2003, pp. 3407–3415.

43. B. Wanno, J. Samran, and S. Bualek-Limcharoen. “Effect of melt viscosity of polypropylene on fibrillation of thermotropic liquid crystalline polymer in in situ composite film.” *Rheologica Acta*: vol. 39, 2000, pp. 311–319.

44. S. Saengsuwan, G. R. Mitchell, and S. Bualek-Limcharoen. “Determination of orientation parameters in drawn films of thermotropic liquid crystalline polymer/polypropylene blends using WAXS.” *Polymer*: vol. 44, 2003, pp. 5951–5959.

45. P. Sukananta and S. Bualek-Limcharoen. “In situ modulus enhancement of polypropylene monofilament through blending with a liquid- crystalline copolyester.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 90, 2003, pp. 1337–1346.

46. S. Saikrasun, S. Bualek-Limcharoen, S. Kohjiya, and K. Urayama. “Thermotropic liquid-crystalline copolyester/thermoplastic elastomer in situ composites. I. Rheology, morphology, and mechanical properties of extruded strands.” *Journal of Applied Polymer Science:* vol. 89, 2003, pp. 2676–2685.

47. S. Saikrasun, S. Bualek-Limcharoen, S. Kohjiya, and K. Urayama. “Thermotropic liquid-crystalline copolyester (Rodrun LC3000)/ thermoplastic elastomer (SEBS) in situ composites: II. Mechanical properties and morphology of monofilaments in comparison with extruded strands.” *Journal of Applied Polymer Science:* vol. 90, 2003, pp. 518–524.

48. S. Saikrasun, S. Bualek-Limcharoen, S. Kohjiya, and K. Urayama. “Anisotropic mechanical properties of thermoplastic elastomers in situ reinforced with thermotropic liquid-crystalline polymer fibers revealed by biaxial deformations.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 43, 2004, pp. 135–144.

49. S. Saikrasun and T. Amornsakchai. “Phase behavior and properties of in situ-reinforcing elastomer composites based on thermoplastic elastomers and thermotropic liquid crystalline copolyester.” *Journal of Applied Polymer Science:* vol. 101, 2006, pp. 1610– 1619.

50. S. Saikrasun and T. Amornsakchai. “Isothermal decomposition behavior and dynamic mechanical properties of in situ-reinforcing elastomer composites based on thermoplastic elastomers and thermotropic liquid crystalline polymer.” *Journal of Applied Polymer Science:* vol. 103, 2007, pp. 917–927.

51. L. P. Tan, C. Y. Yue, X. Hu, and K. Nakayama. “Phase diagram for predicting in situ fibrillation of LCP during molding.” *Materials and Manufacturing Processes*: vol. 21, 2006, pp. 127– 134.

52. Q. W. Xu, H. C. Man, and W. S. Lau. “The effect of a third component on the morphology and mechanical properties of liquid-crystalline polymer and polypropylene in situ composites.” *Composites Science and Technology*: vol. 59, 1999, pp. 291–296.

53. S. Bualek-Limcharoen, J. Samran, T. Amornsakchai, and W. Meesiri. “Effect of compatibilizers on mechanical properties and morphology of in-situ composite film of thermotropic liquid crystalline polymer/polypropylene.” *Polymer Engineering and Science*: vol. 39, 1999, pp. 312–320.

54. N. Silvi, S. B. Brown, M. H. Giammattei, and K. L. Howe. Compatibilized blends of polyetherimides and liquid crystalline polyesters. US Patent 5 633 319, assigned to General Electric Company (Schenectady, NY), E. I. Du pont de Nemours & Company (Wilmington, DE), 27 May 1997.

55. S. C. Tjong, R. K. Y. Li, and X. L. Xie. “Compatibilizing effect of styrenemaleic anhydride copolymer on the properties of polyamide-6/liquid crystalline copolyester composites.” *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 77, 2000, pp. 1964–1974.

56. P. Chen, L. Wu, Y. Ding, J. Zhang, and J. He. “Morphology evolution of a liquid crystalline polymer in polycarbonate matrix enhanced by the addition of glass beads.” *Composites Science and Technology*: vol. 66, nos. 11-12, September 2006, pp. 1564–1574.

57. J. Chen, P. Chen, L. Wu, J. Zhang, and J. He. “Fibrillation of liquid crystalline polymer in polysulfone promoted by increased system elasticity via adding nano-silica.” *Polymer*: vol. 48, no. 14, June 2007, pp. 4242–4251.

58. V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, N. A. Plate, S. A. Ivanov, V. Y. Vetrov, and A. Yakovlev. “Thermotropic liquid-crystalline polymers. 14. Thermorecording on liquid-crystalline polymers with the aid of a laser beam.” *Polymer Communications*: vol. 24, 1983, pp. 364–365.

59. H. Berneth, T. Bieringer, R. Hagen, and S. Kostromine. Rewriteable optical recording material having good solubility. US Patent 7 214 451, assigned to Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen, DE), 8 May 2007.

60. T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova. “Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence.” *Applied Optics*: vol. 23, 1984, pp. 4309-4312.

61. T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova. “Polarization holography. 2: Polarization holographic gratings in photoanisotropic materials with and without intrinsic birefringence.” *Applied Optics*: vol. 23, 1984, pp. 4588–4591.

62. M. Eich, J. H. Wendorff, B. Peck, and H. Ringsdorf. “Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals." *Makromolekulare Chemie-Rapid Communicatons*: vol. 8, 1987, pp. 59–63.

63. Y.-K. Han and B.-S. Ko. “Synthesis of new erasable optical data storage polymers and their applications.” *Optical Materials*: vol. 21, nos. 1-3, January 2003, pp. 621–625.

64. G. J. Price, S. J. Hickling, and I. M. Shillcock. “Applications of inverse gas chromatography in the study of liquid crystalline stationary phases.” *Journal of Chromatography A*: vol. 969, nos. 1-2, September 2002, 193–205.

65. Z. Witkiewicz, J. Oszczudłowski, and M. Repelewicz. “Liquid- crystalline stationary phases for gas chromatography.” *Journal of Chromatography A*: vol. 1062, no .2, January 2005, pp. 155– 174.

66. C.-H. Lin and C.-S. Hsu. “Synthesis and characterization of cholesteric liquid crystalline copolysiloxanes containing 4-biphenyl 4-allyloxybenzoate and [S]-1-(2-naphthyl)ethyl 6-[4-(10-undecen-1- yloxy) biphenyl-4-carbonyloxy]-2-naphthoate side groups.” *Journal of Polymer Research*: vol. 7, 2000, pp. 167–173.

67. S. Rokushika, K. P. Naikwadi, A. L. Jadhav, and H. Hatano. “Polyacrylate liquid crystalline stationary phases in supercritical fluid chromatography with carbon dioxide mobile phase.” *Chromatographia*: vol. 22, 1986, pp. 209–212.

68. K. P. Naikwadi, A. L. Jadhav, S. Rokushika, H. Hatano, and M. Ohshima. “Synthesis of liquid-crystalline polyacrylates and their use in capillary gas chromatography.” *Makromoleculare Chemie*, vol. 187, 1986, pp. 1407–1414.

69. K. P. Naikwadi and P. P. Wadgaonkar. Liquid crystal stationary phases for chromatography. US Patent 5 900 145, assigned to J & K Environmental Ltd. (Sydney, CA), 4 May 1999.

70. F. Gritti and G. Felix. “Application of liquid crystals in liquid chromatography: From low-to high-molecular-weight liquid crystals.” *Chromatographia*: vol. 55, 2002, pp. 523–531.

71. P. J. Taylor and P. L. Sherman. “Liquid crystals as stationary phases for high-performance liquid chromatography.” *Journal of Liquid Chromatography*: vol. 2, 1979, pp. 1271–1290.

72. J. Pesek and T. Cash. “A chemically bonded liquid crystal as a stationary phase for high-performance liquid chromatography. Synthesis on silica via an organochlorosilane pathway.” *Chromatographia*: vol. 27, 1989, pp. 559–564.

73. T. Fukumoto, H. Ihara, S. Sakaki, H. Shosenji, and C. Hirayama. “Chromatographic separation of geometrical isomers using highly oriented polymer-immobilized silica gels.” *Journal of Chromatography A*: vol. 672, nos. 1-2, June 1994, pp. 237–241.

74. A. Mosley. “Liquid crystal displays–an overview.” *Displays*: vol. 14, no. 2, April 1993, pp. 67–73.

75. J. A. Castellano. *Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*. New Jersey: World Scientific, 2005.

76. S.-T. Wu and D.-K. Yang. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. Wiley Series in Display Technology. Chichester: Wiley, 2006.

77. J.-H. Mun and J.-K. Song. Liquid crystal display having wide viewing angle. US Patent 7 209 204, assigned to Samsung Electronics Co., Ltd. (Gyeonggido, KR), 24 April 2007.

78. K. Yamagishi, K. Kurematsu, O. Koyama, and T. Nakazawa. Matrix substrate, liquid crystal display device using it, and method for producing the matrix substrate. US Patent 6 927 829, assigned to Canon Kabushiki Kaisha (Tokyo, JP), 9 August 2005.

79. T. Asada. Liquid crystal display device and its production method. US Patent 6 924 873, assigned to Tadahiro Asada (Kyoto, JP), 2 August 2005.

80. K. Hanaoka. Liquid crystal display and method of manufacturing the same. US Patent 7 113 241, assigned to Sharp Kabushiki Kaisha (Osaka, JP), 26 September 2006.

81. J.-J. Lyu, C.-H. Lee, and H.-S. Chang. Liquid crystal display with a wide viewing angle using a compensation film. US Patent 7 265 802, assigned to Samsung Electronics Co., Ltd. (KR), 4 September 2007.

82. M. K. Bisaria, P. Andrin, M. Abdou, and Y. Cai. Injection moldable conductive aromatic thermoplastic liquid crystalline polymeric compositions. US Patent 6 379 795, assigned to E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE), 30 April 2002.

83. M. C. Collier and D. G. Baird. “Separation of a thermotropic liquid crystalline polymer from polypropylene composites.” *Polymer Composites*: vol. 20, 1999, pp. 423–435.

فهرس العلامات التجاريّة

Ableloc®

Poly(imide),	پولي (إيميد)

Accuguard™

Poly(phenylene ether),	پولي (إيثر الفينيلين)

Accutech™

Poly(phenylene ether),	پولي (إيثر الفينيلين)

Aciplex®

Perfluorosulfonic acid membrane,	غشاء حمض برفلوروسلفونيك

Acnor™

Poly(phenylene ether),	پولي (إيثر الفينيلين)

Acronal® 4F

Poly(*n*-butylacrylate),	پولي (أكريلات n-بوتيل)

Admer®

Adhesive resins, maleic anhydride grafted poly(ethylene) or poly(propylene),	راتنجات لاصقة، پولي (إيثيلين) أو پولي (بروبيلين) مطعّم بالأنهيدريد ماليك

Admer® L 2100

Poly(ethylene) grafted with 0.1% maleic anhydride,	پولي (إيثيلين) مطعّم بمقدار 0.1% أنهيدريد ماليك

Aerosil®

Fumed Silica,	سيليكا مدخّنة

AI Polymer

Poly(amide imide),	پولي (أميد إيميد)

Albis PPS

Poly(phenylene sulfide),	پولي (سلفيد الفينيلين)

Alftalat® AN 739

Polyester,	پولي إستر

Alphamide®

Poly(amide imide),	پولي (أميد إيميد)

Amodel® (Series)

Poly(phthalamide),	پولي (فتال أميد)

Amodel® 1000

Poly(phthalamide),	پولي (فتال أميد)

Amodel® A 1000

Hexamethylene terephthalamide isophthalamide adipamide terpolymer,	بوليمير مشترك ثلاثي من سداسي ميثيلين ترفتالاميد و إيزوفتالاميد وأديباميد

Amodel® AF 1113

Aromatic copolyamide 6.6/6.I/6.T 4,	بوليمير أميد مشترك عطري 6.T4\6.I\6.6

Amodel® AF 4133

Aromatic copolyamide 6.6/6.T 5,	بوليمير أميد مشترك عطري 6.T5 \6.6

Amodel® X4000

Hexamethylene terephthalamide isophthalamide adipamide terpolymer 65/35,	بوليمير مشترك ثلاثي من سداسي ميثيلين ترفتالاميد و إيزوفتالاميد وأديباميد 65 \ 35

Antiblaze (Series)

Flame retardant,	مبطئ لهب

Apical®

Poly(imide),	پولي (إيميد)

Aqua-Cleen®

Ethoxylated mercaptan, surfactant,	مركابتان مُوظّف بالإيثوكسي، عامل توتّر سطحي

Aracon®

Metal coated Kevlar® fiber,	ليف كيڤلار مطلي بمعدن

Aramica®

Aramid,	أراميد

Arcol®

Poly(propylene oxide),	پولي (أوكسيد البروبيلين)

Arlene®

Poly(phthalamide),	پولي (فتال أميد)

Arlene® CH 230

PA 6.6/6.T 5,	PA 6.6/6.T 5 بولي أميد

Armos®

Aramid,	أراميد

Arnitel®

Poly(ester) elastomer,	بولي (إستر) الاستوميري

Ashlene®

Poly(phenylene ether),	بولي (إيثر الفينيلين)

Aurum®

Poly(imide),	بولي (إيميد)

Avaspire™

Poly(ether ether ketone),	بولي (إيثر إيثر كيتون)

Avimid®

Poly(imide),	بولي (إيميد)

Balpound™

Poly(phthalamide),	بولي (فتال أميد)

Basofil®

Melamine resin fiber,	ليف راتنج الميلامين

Baytron® P

Complex of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(styrenesulfonic acid),	معقّد من بولي (3،4- إيثيلين ثنائي أوكسي ثيوفين) وبولي (حمض ستيرين السلفوني)

Black Pearls®

Carbon black,	هباب الفحم

Blendex™

Poly(2,6-dimethylphenylene ether),	بولي (2،6-ثنائي ميثيل فينيلين إيثر)

Boltorn® (Series)

Dendritic poly(ester)s,	بولي (إستر) شجري التشعّب

Bondfast®

Epoxy functional poly(olefin),	بولي (أوليفين) بوظيفة إيبوكسي

Buna® AP 437

EPDM, Ethylene propylene diene monomer,	مونومير الإيثيلين بروبيلين ديين

Bynel® (Series)

Anhydride modified ethylene vinyl acetate resin, adhesion promoter,	راتنج خلات الڤينيل إيثيلين المعدّل بأنهيدريد، مُعزّز التصاق

Cabelec®

Conductive carbon black masterbatch in PA 6,	هباب فحم موصل (دفعة رئيسة) ماسترباتش في PA 6

Cabosil™ M5

Silica,	سيليكا

Calprene®

Styrene-(ethylene-butylene)-styrene triblock copolymer,	بوليمير مشترك ثلاثي الكتلة ستيرين–(إيثيلين–بوتيلين)–ستيرين.

Capcure® 3-800

Thiol end-capped polymer,	بوليمير بنهايات مغطاة بالثيول

Caprolan®

Nylon 6,	نايلون 6

Carbowax® (Series)

Poly(ethyleneoxide glycol) (PEG),	پولي (غليكول أوكسيد الإيثيلين)

Cariflex®

Triblock copolymer,	بوليمير مشترك ثلاثي الكتلة

Celstran® PPS

Poly(phenylene sulfide),	پولي (سلفيد الفينيلين)

Cirlex®

Poly(imide),	پولي (إيميد)

Comshield® PPS

Poly(phenylene sulfide),	پولي (سلفيد الفينيلين)

Conductex®

Carbon black,	هباب الفحم

Conex®

m-Aramid,	m- أراميد

CoorsTek Neat PES

Poly(arylene ether sulfone),	پولي (آريلين إيثر سلفون)

CP-45X Developer,

Developer,	مطوّر

Crylcoat® 2392

Polyester,	پولي إستر

Crystar® 5005

Poly(ethylene terephthalate),	پولي (ترفتالات الإيثيلين)

DABCO® 8154

Cyclic tertiary amine catalyst,	محفّز أمين ثالثي حلقي

DABCO® K-15

Metallic based catalyst,	محفّز أساسه معدني

Darocure® 1173

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, photoinitiator,	2- هيدروكسي -2-ميثيل -1-فينيل بروبان -1- أون، بادئ ضوئي

DC® -704

Silicone oil,	زيت سيليكون

DC® -710

Silicone oil,	زيت سيليكون

Denka® SMI

Styrene maleide imide copolymer,	بوليمرمشترك ستيرين ماليد إيميد

DER® 332

Bisphenol A diglycidyl ether based epoxy resin,	راتنج إيوكسي على أساس بيسفينول A ثنائي غليسيديل إيثر

Desmodur® (Series)

Oligomers based on 4,4′-diphenylmethane diisocyanate,	أوليغومير على قاعدة 4،4′-ثنائي فينيل ميثان ثنائي إيزوسيانات

Desmodur® W

Bis-(4-isocyanatocyclohexyl) methane (H_{12} MDI),	بيس-(4- إيزوسياناتو حلقي هكسيل) ميثان (H_{12}MDI)

Desmophen® 690

Branched lacquer polyester with OH groups,	لَكَر بولي إستر متشعّب بزمر OH

Diaion® (Series)

Sulfonic acid type ion exchange resin modified with 2-mercaptoethylamine,	راتنج تبادل شاردي من نمط حمض السلفونيك المعدّل بـــ 2-ميركابتوإيثيل أمين

Disflamoll® DPK

Diphenylcresyl phosphate,	ثنائي فينيل كريسيل فوسفات

DOVERPHOS® S9228

Bis(2,4-dicumylphenyl pentaerythritol) diphosphite,	بيس (2،4–ثنائي كوميل فينيل بنتا إيريثريتول)ثنائي فوسفيت

Dowex® (Series)

Anion and cation exchangers,	مُبادلات آنيون كاتيون

DYLARK®

Copolymers of styrene with maleic anhydride,	بوليمير مشترك من الستيرين مع أنهدريد الماليك

Dyneon® HTE

Fluoropolymer,	بوليمير فلوري

Ebecryl® (Series)

Urethane acrylate,	أكريلات اليوريثان

Ecdel®

Copolyester ether elastomer,	بولي إستر مشترك إيثر إلاستومير

Edgetek® -PK

Poly(ether ether ketone),	بولي (إيثر إيثر كيتون)

Edgetek™

Poly(arylene ether sulfone),	بولي (آريلين إيثر سلفون)

Edgetek™ PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي (سلفيد الفينيلين)

Ekonol®

Poly(*p*-oxybenzoate),	بولي (p-أوكسي بنزوات)

Ekono® E-101

Poly(*p*-hydroxybenzoic acid),	بولي (حمض p-هيدروكسي بنزويك)

Elvamide®

Low melting poly(amide),	بولي (أميد) ذو درجة انصهار منخفضة

Emi-X* PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي (سلفيد الفينيلين)

Engage™ resins

Low density poly(ethylene),	بولي (إيثيلين) ذو كثافة منخفضة

Ensinger PEEK

Poly(ether ether ketone),	پولي (إيثر إيثر كيتون)

Epikote® (Series)

Bisphenol A/F epoxies,	مركّبات إيبوكسي بيسفينول A و F

Epispire

Poly(arylene ether sulfone),	پولي (آريلين إيثر سلفون)

Epon® (Series)

Diglycidyl ethers of bisphenol A,	ثنائي غليسيديل إيثرات من بيسْفينول A

ERL™

Alicyclic epoxides,	إيبوكسيدات أليحلقية

Esacure®

Photoinitiators,	بوادئ ضوئية

Ethacure® 100

Diethyltoluene diamine,	ثنائي إيثيل تولوين ثنائي أمين

Eulexin®

Nonsteroidal antiandrogen,	مضاد الأندروجين غير الستيروئيدي

Eupergit® C250L

Epoxy-activated poly(methacrylamide),	پولي (ميتاكريل أميد) منشّط بالإيبوكسي

Exolit® OP 1311

Mixture of aluminum salts of diethylphosphinate and melamine polyphosphate,	مزيج من أملاح الألمنيوم من فوسفينات ثنائي إيثيل و پولي فوسفات الميلامين

Expandex® 150

Calcium salt of 5-phenyltetrazole, blowing agent,	ملح كالسيوم من 5-فينيل تيترازول، عامل نفخ

Extem®

Poly(imide),	پولي (إيميد)

Exxelor® PO 1015

Poly(propylene) grafted with 0.3% maleic anhydride,	پولي (بروبيلين) مطعّم بمقدار 0.3% أنهيدريد الماليك

Exxelor® VA 1801

Ethylene propylene rubber grafted with 0.6% maleic anhydride,	مطاط إيثيلين بروبيلين مطعّم بمقدار 0.6% أنهيدريد الماليك

Exxelor® VA 1803

Ethylene propylene rubber grafted with 0.4% maleic anhydride,	مطاط إيثيلين بروبيلين مطعّم بمقدار 0.4% أنهيدريد الماليك

Flemion®

Fluoropolymer ion-exchange membrane,	بوليمير فلوري–غشاء تبادل شوارد

Fluorinert®

Fluorinated oil,	زيت مفلور

Fortafil®

Carbon fiber,	ليف كربوني

Forton® (Series)

Poly(phenylene sulfide),	پولي (سلفيد الفينيلين)

Freon® 113

1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane,	1،1،2-ثلاثي كلورو -1،2،2-ثلاثي فلوروإيثان

Gafone™

Poly(arylene ether sulfone),	پولي (آريلين إيثر سلفون)

Galwick®

Wetting fluid,	مائع مبلِّل

Gatone™ PEEK,

Poly(ether ether ketone),	پولي (إيثر إيثر كيتون)

Geloy® resin

ASA copolymer,	بوليمير مشترك ASA

Glycolube® (Series)

Fatty esters, flow promotor, mold release agent,	إسترات دسمة، معزّز تدفّق، وعامل تحرير القوالب

Gore-Select®

Microporous expanded PTFE membrane (ePTFE), ion conductive membrane,	غشاء PTFE موسّع بمسامات ميكرويّة (ePTFE)، غشاء موصل للشوارد

Grafil® fibers

Carbon fiber,	ليف كربوني

Grafoil®

Flexible graphite,	غرافيت مرن

Grivory® HTV-4X2VO

Poly(phthal amide), 6.6/6.T	بولي (فتال أميد)

Grivory® HTVS-3X2VO

Poly(phthal amide), 6.6/6.T 7	بولي (فتال أميد)

H-2™

Mixture of ethylenediamine and methyl isobutyl ketone ketimine (curing agent),	مزيج من ثنائي أمين الإيثيلين وميثيل إيزوبوتيل كيتون كيتيمين (معامل إنضاج)

Hakkol FWA-SF

Triazinylaminostilbene fluorescent brightening agent,	ثلاثي أزينيل أمينو ستيلبين عامل تلميع فَلوَري

HB® -40

Hydrogenated terphenyl,	تِرْفينيل مهدرج

HERACRON®

Aramid,	أراميد

HiFill® PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي (سلفيد الفينيلين)

Highlink® (Series)

Colloidal silica sols,	محلول (سول) سيليكا غروي

Hiloy® PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي (سلفيد الفينيلين)

Hipertuf®

Poly(ethylene naphthalate) for drinking bottles,	بولي (نفتالات الإيثيلين) لقوارير الشرب

Hycar® (Series)

Amine-terminated butadiene-acrylonitrile,	بوتاديئين - أكريلونتريل منتهٍ بأمين

Hydlar®

Aramid,	أراميد

Hytrel®

Poly(ester) elastomer,	بولي (إستر) إلاستومير

Hytrin®

Cardiovascular preparation,	تحضير الأوعية القلبيّة

Igetabond®

Epoxy functional poly(olefin),	بولي (أوليفين) بوظيفة إيبوكسي

Imidex®

Poly(imide),	بولي (إيميد)

Irgacure® 369

2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanone-1,	2-بنزيل -2-ثنائي ميثيل أمينو -1-(4-مورفولينو فينيل)بوتانون -1

Irgacure® 184

1-Hydroxycyclohexylphenylketone (photo initiator),	1- هيدروكسي حلقي هكسيل فينيل كيتون، بادئ ضوئي

Irgacure® 907

2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone (photo initiator),	2-ميثيل -1-[4-(ميثيل ثيو) فينيل]-2-(4-مورفولينيل)-1-بروبانون (بادئ ضوئي)

Irganox® 1010

Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate), phenolic antioxidant,	بنتا إريثريتول تتراكيس (3-(3،5-ثنائي-ترت-بوتيل -4- هيدروكسي فينيل) بروبيونات) مضاد أكسدة فينوليّ

Irganox® 1076

Octadecyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate,	أوكتاديسيل -3-(3′،5′-ثنائي-ترت-بوتيل -4′- هيدروكسي فينيل) بروبيونات

Irganox® 1098

N,N'-hexamethylenebis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide),	N،N′-سداسي ميثيلين بيس (3،5-ثنائي-ترت- بوتيل -4- هيدروكسي هيدروسينام أميد)

Isonate®

Isocyanate based formulation for foams,	تشكيلة للرغويات على قاعدة الإيزوسيانات

Ixef®

Aramid,	أراميد

Jeffamine® (Series)

Amine capped polyalkoxylene glycol,	بولي ألكوكسيلين غليكول مغطّى بأمين

Kaladex®

Poly(ethylene naphthalate) films,	أغشية بولي(نفتالات الإيثيلين)

Kapton®

Poly(imide),	بولي (إيميد)

Kerimid®

Poly(imide),	بولي (إيميد)

Ketaspire™

Poly(ether ether ketone),	بولي (إيثر إيثر كيتون)

Ketjenblack®

Conductive carbon black,	هباب فحم موصل

Ketron®

PEEK, Poly(ether ether ketone),	بولي (إيثر إيثر كيتون)

Kevlar®

Aramid,	أراميد

Klebosol®

Silica sol,	محلول (سول) سيليكا

Konduit* PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي (سلفيد الفينيلين)

Kraton®

Styrenic block copolymer,	بوليمير مشترك كتلي التعاقب ستيرينيّ

Krytox®

Fluorinated oil,	زيت مفلور

Kynar®

Poly(vinylidene fluoride),	بولي (فلوريد الڤينيليدين)

Laramid®

Poly(phthalamide),	بولي (فتالْ أميد)

Laromer® LR 8739

Urethane acrylate monomer,	مونومير أكريلات اليوريثان

Larpeek

Poly(ether ether ketone),	بولي (إيثر إيثر كيتون)

Laxtar™

Liquid crystalline polymer,	بوليمير بلورات سائلة

Lenzing® P84

Benzophenone tetracarboxylic dianhydride-MDI-2,4-TDI copolymer, poly(imide),	بوليمير مشترك ثنائي أنهيدريد بنزوفينون رباعي كربوكسيليك -MDI-2،4-TDI ، بولي(إيميد)

Leomin® AN

Oleyl phosphonate lubricant, textile auxiliary,	مزلّق أولييل فوسفونات، مساعد في الصناعة النسيجيّة

Lexan®

Poly(carbonate),	بولي(كربونات)

Lindol® XP Plus

Tricresyl phosphate,	ثلاثي كريزيل فوسفات

Lotader®

Epoxy functional poly(olefin), Adhesive,	بولي (أوليفين) بوظيفة إيبوكسي لاصق

Loxiol® G40

Fatty acid isoalcohol ester,	إستر حمض دهني إيزو كحول

LP-2™

Poly(sulfide),	بولي (سلفيد)

Lubri-Tech™ PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي (سلفيد الفينيلين)

Lubriblend® PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي (سلفيد الفينيلين)

Lubricomp* PPS

Poly(phenylene sulfide),	پولي (سلفيد الفينيلين)

Lubrilon® PPS

Poly(phenylene sulfide),	پولي (سلفيد الفينيلين)

Lucalen® A 3710 MX

Copolymer of LDPE and 7% acrylic acid,	بوليمير مشترك من LDPE و 7% حمض أكريليك

Ludox® (series)

Silicon colloid,	سيليكا مدخّن

Lupersol® 256

2,5-Dimethyl-2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)hexane,	2،5-ثنائي ميثيل -2،5-بيس (2- إيثيل هكزانويل بيروكسي) هكسان

Lupolen® (Series)

Poly(ethylene),	پولي (إيثيلين)

Lupranat® (Series)

Isocyanate based formulations,	تشكيلات على قاعدة الإيزوسيانات

Luran®

SAN copolymer,	بوليمير مشترك SAN

Luvican®

Poly(vinyl carbazole),	پولي (ڤينيل كاربازول)

Luxprint® 7144

Carbon conductor ink,	حبر ناقل كربوني

Luxprint® 7145L

Silver conductor ink,	حبر ناقل فضي

Luxprint® 7151

Electroluminescent phosphor paste,	معجون فوسفوري متألّق كهربائياً

Luxprint® 7153E

Barium titanate paste,	معجون تيتانات الباريوم

Lynite®

Poly(ethylene terephthalate),	بولي(ترفثالات الإيثيلين)

Makrolon®

Poly(carbonate),	بولي(كربونات)

Mark 2112

Tris(2,4-di-*tert*-butyl phenyl) phosphite,	تريس (2،4- ثنائي-ترت- بوتيل فينيل) فوسفيت

Matrimid®

Poly(imide),	بولي(إيميد)

Melapur® 200

Melamine poly(phosphate) (flame retardant),	ميلامين بولي (فوسفات) (مُبطّئ لهب)

Meldin®

Poly(imide),	بولي(إيميد)

Melinar® Laserplus

Poly(ethylene terephthalate) (PET), bottle grade,	بولي (ترفثالات الإيثيلين) (PET)، للقوارير

Merlon®

Poly(carbonate),	بولي(كربونات)

Mictron®

Aramid,	أراميد

Mindel® PES

Poly(arylene ether sulfone),	بولي (آريلين إيثر سلفون)

Mobiltherm® (Series)

Heat transfer oil,	زيت نقل الحرارة

Multiposit® XP-9500

Thermoset epoxy resin,	راتنج إيبوكسي متصلّد حرارياً

Mylar® (Series)

Poly(ethylene terephtalate),	بولي (ترفثالات الإيثيلين)

Nafion®

Sulfonated PTFE, for membrane applications,	PTFE مسلفن لتطبيقات الأغشية

Nafion® 1100 EW

Sulfonated PTFE, Nafion membrane, of equivalent weight (EW) of 1100,	PTFE مسلفن، غشاء نافيون بوزن مكافئ 1100

Nalco® 2327

Silica hydrosol,	هيدروسول سيليكا

Naugard® 445

4,4'di(α ,α -Dimethyl-benzyl)diphenylamine,	4،4'ثنائي (α،α-ثنائي ميثيل -بنزيل)ثنائي فينيل أمين

Neoflex®

Poly(imide),	پولي (ترفتالات الإيثيلين)

Neosepta®

Perfluorinated ion exchange membranes,	أغشية تبادل شاردي بِرْمفلورة

Niax® A-33

Amine catalyst,	محفّز أميني

Niax® L-620

Silicone emulsifiyer, for flexible poly(urethane) foam,	عامل استحلاب سيليكوني لإسفنج پولي (يوريثان) مرن

Niax® L-6900

Surfactant,	عامل توتّر سطحي

Nirez® 2150/7042

Terpene phenol flow modifier,	مُعدّل الانسياب أو التدفّق من فينول التربين

Nomex®

m-Aramid,	m- أراميد

Nopla®

Poly(ethylene naphthalate)-Poly(ethylene terephthalate),	پولي (نفتالات الإيثيلين)- پولي(ترفتالات الإيثيلين)

Noryl* PPS+PPE

Poly(phenylene sulfide),	پولي (سلفيد الفينيلين)

Norylux™ PPO

Poly(phenylene ether),	پولي (إيثر الفينيلين)

Noryl®

PPE PS Blend,	مزيج بولي (إيثر الفينيلين) مع بولي (ستيرين)

Novaccurate®

Liquid crystalline polymer,	بوليمير بلورات سائلة

Novolen® 1100

Isotactic poly(propylene),	بولي (بروبيلين) إيزوتاكتي

Novolen® 2500 HX

Propylene/ethylene block copolymer, 10% ethylene,	بوليمير مشترك كتلي التعاقب بروبيلين\إيثيلين، 10% إيثيلين

Novolen® 3200 HX

Propylene/ethylene block copolymer, 2.5% ethylene,	بوليمير مشترك كتلي التعاقب بروبيلين\إيثيلين، 2.5% إيثيلين

Octa®

Chemicals,	كيماويات

OLEOPHOBOL® (Series)

Fluoroacrylate polymer, Oil and water repellent,	بوليمير فلورو أكريلات، نابذ للزيت والماء

Onlymide®

Poly(imide),	بولي (إيميد)

OP-PEI...GF

Poly(imide),	بولي (إيميد)

Optomer® AL1254

Poly(imide),	بولي (إيميد)

Oxalon®

Poly(oxadiazole) fibers,	ألياف بولي (أوكساديازول)

PACM™ 20

Bis(4-aminocyclohexyl)methane,	بيس (4- أمينو حلقي هكسيل)ميثان

PAPI® (Series)

Isocyanate,	إيزوسيانات

Paraloid®

Acrylate rubber, impact modifier,	مطّاط أكريلات. مُعدّل صدم

Parylene C

Chlorinated Parylene type,	نوع من الپاريلين المكلور

Parylene D

Dichlorinated Parylene type,	نوع من الپاريلين ثنائي الكلورة

Parylene HT

Fluorinated Parylene type,	نوع من الپاريلين المفلور

Parylene N

Standard Parylene polymer,	الپاريلين النظامي (غير المستبدل)

PCTA Durastar 1000

Copolyester based on 65 mol % terephthalic acid, 35 mol % isophthalic acid and CHDM,	پولي إستر مشترك من 65% مولياً حمض ترفتاليك، و 35% مولياً حمض إيزوفتاليك و CHDM

PDBS® 80

Poly(dibromostyrene),	پولي(ثنائي برومو ستيرين)

Pebax

Poly(amide imide),	پولي(أميد إيميد)

PEEK-OPTIMA®

Granular Poly(ether ether ketone),	پولي(إيثر إيثر كيتون) حُبَيبي

PenTec®

Poly(ethylene naphthalate) fiber,	ليف پولي(نفتالات الإيثيلين)

Pentex®

Modified Poly(ethylene naphthalate) fiber,	ليف معدّل من پولي(نفتالات الإيثيلين)

PEN™

Poly(arylene ether nitrile),	پولي (آريلين إيثر نتريل)

Perspex® CP63

Acryl glass,	زجاج أكريلي

PETG 6736

Copolyester based on terephthalic acid and EG and CHDM,	پولي إستر مشترك من حمض ترفتاليك، و EG و CHDM

Photomer™ 6210

Urethane acrylate oligomer, rheology modifier resin,	أوليغومير أكريلات اليوريثان، راتنج مُعدّل الريولوجيا

Pluronic® (Series)

Ethylene oxide/propylene oxide block copolymer, defoamers,	بوليمير مشترك كتلي التعاقب أوكسيد إيثيلين\أوكسيد بروبيلين، مانع ترغّي

PMC EP PX1000

Poly(phenylene ether),	پولي(إيثر الفينيلين)

Polectron®

Poly(vinyl carbazole),	پولي (ڤينيل كاربازول)

Policarb™

Poly(vinyl carbazole),	پولي (ڤينيل كاربازول)

Polycat® (Series)

Amine based catalysts,	مُحفّزات على أساس أميني

Polycoustic®

Poly(imide),	پولي (إيميد)

Polymeg®

Poly(tetramethylene glycol),	پولي (رباعي ميثيلين غليكول)

Polymist® (Series)

Poly(tetrafluoroethylene) lubricant powders,	پولي(رباعي فلورو إيثيلين) مساحيق تزليق

Polyox® 301

Poly(ethylene oxide),	پولي (أوكسيد الإيثيلين)

PolyTHF® CD

THF copolymers,	بوليميرات THF مشتركة

Porewick®

Wetting fluid,	مائع مبلِّل

Primacor® 1410 XT

Ethylene acrylic acid copolymer with 10% acrylic acid,	بوليمير مشترك إيثيلين حمض أكريليك، مع 10% حمض أكريليك

Primef® PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي(سلفيد الفينيلين)

Primene®

Primary aliphatic amines with highly branched alkyl chains,	أمينات أليفاتيّة أوّليّة مع سلاسل ألكيليّة عالية التشعّب

Primene® MD

1,8-Diamino-*p*-menthane,	1،8-ثنائي أمينو -p-ميثان

Primospire

Benzoyl-substituted Parylene type,	نوع من الباريلين مستبدل بالبنزويل

PRL PEI-G. .

Poly(imide),	بولي(إيميد)

PRL PPX

Poly(phenylene ether),	بولي(إيثر الفينيلين)

Proscar®

Medicinal preparation for treatment of the prostate gland,	تحضير دوائي لعلاج غدّة البروستات

Pyralin®

Poly(imide),	بولي(إيميد)

Pyre® ML

Pyromellitic dianhydride/4,4′-oxydianiline poly(imide),	ثنائي أنهيدريد بيروميليتيك\4،4′-أوكسي ثنائي أنيلين بولي(إيميد)

Pyrocheck® 68 PB

Brominated poly(styrene),	بولي(ستيرين) مُبروم

Pyrocoat®

Poly(imide),	بولي(إيميد)

Pyropel®

Poly(amide imide),	بولي(أميد إيميد)

QR Resin QR-4000

Poly(phenylene ether),	بولي(إيثر الفينيلين)

Radel® A

Poly(ether sulfone),	پولي(إيثر سلفون)

Radel® R

Poly(biphenyl sulfone),	پولي(بيفينيل سلفون)

ReoPro®

Glycoprotein IIb/IIIa inhibitor,	مثبّط غليكوبروتيني IIb/IIIa

Rexflex® W111

Poly(olefin), flexible,	پولي (أوليفين) ، مرن

Rilsan® B MNO PA 12,

PA 12,	پولي (أميد) ، PA 12

Rodrun®

Liquid crystalline polymer,	بوليمير بلورات سائلة

RTP Compounds ESD

Poly(arylene ether sulfone),	پولي(آريلين إيثر سلفون)

RTP PPS (Series)

Poly(phenylene sulfide),	پولي(سلفيد الفينيلين)

Rubinate® (Series)

Isocyanate,	إيزوسيانات

Rusar®

Aramid,	أراميد

Ryton® (Series)

Poly(phenylene sulfide),	پولي(سلفيد الفينيلين)

Sandostab® 4020

Pentaerythritol tetrakis(3-laurylthiopropionate),	بنتا إريثريتول تتراكيس(3-لوريل ثيوبروبينات)

Sandostab® -P-EPQ

Tetrakis(2,4-di-*tert*-butyl phenyl)-4,4,-biphenylene diphosphonite,	تِتراكيس (2،4-ثنائي-ترت- بوتيل فينيل)-4،4-بيفينيلين ثنائي فوسفونيت

Santowax® R

Mixed terphenyls,	مركّبات تِرْفينيل مختلطة

Sapron™ S

SMA copolymer,	بوليمير مشترك SMA

Schulatec® PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي(سلفيد الفينيلين)

Selar® PA3426

PA 6 T/I Poly(amide),	بولي(أميد) PA 6 T/I

Sepharose® CL

Crosslinked poly(saccharide),	بولي(سكريد) مشبك تصالبياً

Septon®

Hydrogenated styrenic block copolymer,	بوليمير مشترك كتليّ التعاقب ستيريني مهدرج

Shieldex® C 303

Ca ion-exchanged silica, anticorrosion pigment,	سيليكا مستبدل فيها شاردة كالسيوم، صباغ مضاد للتأكّل

Silicone KF351A

Poly(dimethyl siloxane) surfactant,	بولي(ثنائي ميثيل سيلوكسان)، عامل توتر سطحي

Siltem® STM 1500

Poly(ether imide),	بولي(إيثر إيميد)

Sintimid™

Poly(amide imide),	بولي(أميد إيميد)

Siveras™

Liquid crystalline polymer,	بوليمير بلورات سائلة

Skypet® PEN

Poly(ethylene naphthalate),	بولي(نفتالات الإيثيلين)

Sniamid® ASN 32

Poly(amide),	بولي(أميد)

Solef®

Poly(vinylidene fluoride),	بولي(فلوريد ڤينيليدين)

Solimide®

Poly(imide),	بولي(إيميد)

Solprene®

Styrenic block copolymer,	بوليمير مشترك كتليّ التعاقب ستيريني

Solventnaphtha™

Aromatic Hydrocarbon solvent,	مذيب هيدروكربوني عطريّ

Solvesso®

Higher aromatic solvent mixtures,	مزائج مذيبات عالية العطريّة

Stanyl® KS 200

Low molecular weight PA 4.6,	PA 4.6 منخفض الوزن الجزيئي

Stanyl® KS 300

Medium molecular weight PA 4.6,	PA 4.6 متوسّط الوزن الجزيئي

Stat-Kon* PPS

Poly(phenylene sulfide),	پولي(سلفيد الفينيلين)

Statiblend® PPS

Poly(phenylene sulfide),	پولي(سلفيد الفينيلين)

Stilan® 230

Poly(etherketone),	پولي(إيثر كيتون)

Styvex

Poly(phenylene ether),	پولي(إيثر الفينيلين)

Sulfan® B

Sulfur trioxide,	ثلاثي أوكسيد الكبريت

Sulfron®

Aramid,	أراميد

Sumikaexcel®

Poly(arylene ether sulfone),	پولي(آريلين إيثر سلفون)

Sumikasuper®

Liquid crystalline polymer,	بوليمير بلورات سائلة

Sumiploy®

Poly(arylene ether sulfone),	پولي(آريلين إيثر سلفون)

Supec®

Poly(phenylene sulfide),	پولي(سلفيد الفينيلين)

Surlyn®

Ionomer resin,	راتنج إيونوميري

Sylgard® 184

Silicone elastomer,	سيليكون الإستوميري

T-4

Poly(phenylene sulfide),	پولي(سلفيد الفينيلين)

Taronyl

Poly(phenylene ether),	پولي(إيثر الفينيلين)

Taxol®

Antiproliferative preparation,	تحضير مضاد لانتشار المرض

Tecapei®

Poly(imide),	پولي(إيميد)

Technora®

Aramid,	أراميد

Tedur®

Poly(phenylene sulfide),	پولي(سلفيد الفينيلين)

Teflon®

Tetrafluoroethylene polymer,	بوليمير رباعي فلورو الإيثيلين

Teflon® AF 1600

Amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole with tetrafluoroethylene,	بوليميرات مشتركة غير متبلورة من برفلورو -2،2- ثنائي ميثيل -1،3-ديوكسول مع رباعي فلورو إيثيلين

Teflon® AF 2400

Amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole with tetrafluoroethylene,	بوليميرات مشتركة غير متبلورة من برفلورو -2،2- ثنائي ميثيل -1،3-ديوكسول مع رباعي فلورو إيثيلين

Tegoglide™ 410

Poly(siloxane) surfactant,	خافض للتوتر السطحي من پولي(سيلوكسان)

Tegowet™

Poly(siloxane)-poly(ester) copolymer surfactant,	بوليمير مشترك خافض للتوتر السطحي من پولي(سيلوكسان)− پولي(إستر)

TEGO® RAD 2100

Poly(siloxane), acrylic, Radically crosslinkable flow and wetting additive,	بولي (سيلوكسان) ،أكريليك، دفق قابل للتشبيك جذرياً، وإضافات تبليل

Teijinconex®

Aramid,	أراميد

Tempalux® HI

Poly(imide),	بولي(إيميد)

Tenax®

Carbon fiber,	ليف كربوني

Teonex®

Biaxially Poly(ethylene naphthalate) film,	غشاء ثنائي المحور من بولي(نفتالات الإيثيلين)

Terathane®

Poly(tetramethyleneoxide glycol) (PTMEG),	بولي (رباعي ميثيلين أوكسيد غليكول) (PTMEG)

Teric® (Series)

Poly(ethylene glycol) mono(nonylphenyl) ether,	بولي (إيثيلين غليكول) أحادي (نونيل فينيل) إيثر

Therma-Tech™ PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي(سلفيد الفينيلين)

Thermatex®

Aramid,	أراميد

Thermid®

PETI type Poly(imide),	بولي(إيميد) من نوع PETI

Therminol® 66

Partially hydrogenated terphenyls,	تِرْفينيلات مهدرجة جزئياً

Therminol® 75

Mixed terphenyls and quaterphenyls,	تِرْفينيلات وكاترفينيلات مختلطة

Thermocarb®

Graphite fiber,	ليف غرافيت

Thermocomp

Poly(phenylene ether),	بولي(إيثر الفينيلين)

Thermocomp* PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي(سلفيد الفينيلين)

Thermocomp®

Poly(arylene ether sulfone),	بولي(آريلين إيثر سلفون)

Thermotuf* PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي(سلفيد الفينيلين)

Tinuvin® 144

Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl) butyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-benzyl)malonate, UV absorber,	بيس (1،2،2،6،6-خماسي ميثيل -4- بيبيريدينيل) بوتيل (3،5-ثنائي - ترت -بوتيل -4- هيدروكسي بنزيل)مالونات، ماص أشعة UV

Tinuvin® 234

2-(2-hydroxy-3,5-di-α -cumylphenyl)-2H-benzotriazole,	2-(2- هيدروكسي -3،5-ثنائي -α-كوميل فينيل)-2H-بنزوترِيازول

Tinuvin® 326

2-(2′-Hydroxy-3′-*tert*-butyl-5′-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, UV absorber,	2-(2′- هيدروكسي -3′-ترت -بوتيل -5′-ميثيل فينيل)-5- كلورو بنزوترِيازول، ماص للأشعّة فوق البنفسجيّة

Tinuvin® P,

2-(2′-Hydroxy-5′-methylphenyl)benzotriazole, UV absorber, 322 Titan® Liquid crystalline polymer,	2-(2′- هيدروكسي -5′-ميثيل فينيل) بنزوترِيازول، ماص للأشعّة فوق البنفسجيّة

Tone® (Series)

Polyols,	بوليول

Torayca®

Carbon fiber,	ليف كربوني

Toray®

Poly(imide),	بولي(إيميد)

Toreca™

Carbon fiber,	ليف كربوني

Torelina®

Poly(phenylene sulfide),	بولي(سلفيد الفينيلين)

Torlon® (Series)

Poly(amide imide),	بولي(أميد إيميد)

Trogamid® T

PA from terephthalic acid, 2,2,4-trimethylhexamethylenediamine and 2,4,4-trimethylhexamethylenediamine,	PA من حمض ترفتاليك و 2،2،4-ثلاثي ميثيل سداسي ميثيلين ثنائي أمين و 2،4،4-ثلاثي ميثيل سداسي ميثيلين ثنائي أمين

Tronox® R-KB-2

Alumina silica treated, rutile titanium dioxide, pigment,	روتيل (ثنائي أوكسيد تيتانيوم) المُعالج بالألومينا سيليكا، صباغ

Tuftec® (Series)

Styrenic block copolymer,	بوليمير مشترك كتلي التعاقب ستيريني

Twaron®

Aramid,	أراميد

Tyneloy®

Poly(phenylene ether),	بولي(إيثر الفينيلين)

Tyzor® TPT

Titanium tetraisopropoxide (tetraisopropyltitanate), catalyst,	رباعي إيزوبروبوكسيد التيتانيوم (تيتانات رباعي إيزوبروبيل)، محفّز

Ucarsol®

Amine mixture,	مزيج أمين

Udel® Polysulfone

Poly(bisphenol A sulfone),	بولي(بيسفينول A سلفون)

Ultem® (Series)

Poly(imide), thermoplastic,	بولي(إيميد)، متلدن حرارياً

Ultem® 6050

Poly(ether imidesulfone),	بولي(إيثر إيميد سلفون)

Ultramid® (Series)

Poly(amide),	بولي(أميد)

Ultrapek®

Poly(arylene ether ketone),	بولي (آريلين إيثر كيتون)

Ultrapek® KR 4176

4,4'-Diphenoxybenzophenone-terephthaloyl chloride copolymer,	بوليمير مشترك 4،4′-ثنائي فينوكسي بنزوفينون - كلوريد تِرِفتالويل

Unilink® (Series)

Aromatic secondary diamines,	ثنائيات أمين ثانوية عطرية

Unitem

Poly(imide),	بولي(إيميد)

Upilex®

Poly(imide),	بولي(إيميد)

Upimol®

Poly(imide),	بولي(إيميد)

Uralac® P 1460

Polyester polyol,	بولي إستر بوليول

UTTAP SF 50030 GF

Liquid crystalline polymer,	بوليمير بلورات سائلة

Uvinul® D-50

2,2',4,4'-Tetrahydroxy benzophenone, UV absorber,	2،2′،4،4′-رباعي هيدروكسي بنزوفينون، ماص أشعة UV

Valox® 315

Poly(butylene terephthalate),	بولي(تِرِفتالات البوتيلين)

Vecstar®

Liquid crystalline polymer,	بوليمير بلورات سائلة

Vector®

Styrenic block copolymer,	بوليمير مشترك كتلي التعاقب ستيريني

Vectran®

Liquid crystalline polymer,	بوليمير بلورات سائلة

Vectra® (Series)

Liquid Crystal Polymer, composed from mainly 4-hydroxybenzoic acid or 6-hydroxy-2-naphthoic acid, further, depending on type: *p*-acetaminophenol, terephthalic acid, and biphenol,	بوليمير بلورات سائلة مكوّن بصورة رئيسة من حمض 4- هيدروكسي بنزويك أو حمض 6- هيدروكسي -2- نفتويك ، وحسب النوع : p- أستامينوفينول وحمض ترفتاليك وبيفينول

Versalink® (Series)

Amine terminated poly-THF and PPO for PU resins,	بولي -THF منته بأمين و PPO في حالة راتنجات PU

Verton* PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي(سلفيد الفينيلين)

Vespel®

Poly(imide), thermosetting,	بولي(إيميد)، متصلّد حرارياً

Vestakeep®

Poly(ether ether ketone),	بولي(إيثر إيثر كيتون)

Vestamid®

Poly(amide),	بولي(أميد)

Vestenamer® 8012

Poly(octenylene),	بولي(أوكتينيلين)

Vestoran

Poly(phenylene ether),	بولي(إيثر الفينيلين)

Victrex® 381G

Poly(etheretherketone)), cable coating	بولي(إيثر إيثر كيتون)، طلاء للكبلات

Victrex® PEEK (Series)

Poly(etheretherketone),	بولي(إيثر إيثر كيتون)

Victrex® PEEK 450

Poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene), poly-(etheretherketone),	بولي(أوكسي -1،4- فينيلين أوكسي -1،4- فينيلين كربونيل -1،4- فينيلين)، بولي(إيثر إيثر كيتون)

Victrex® PEK

Poly(oxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene),	بولي(أوكسي -1،4-فينيلين كربونيل -1،4-فينيلين)

Victrex® PES (Series)

Poly(aryl ethersulfone),	بولي(آريل إيثرسلفون)

Vircol® 82

Flame retardant,	مبطئ للهب

Vulcan® XC72

Carbon black,	هباب الفحم

Vylomax®

Poly(amide imide),	بولي(أميد إيميد)

Westlake PES

Poly(arylene ether sulfone),	بولي(آريلين إيثر سلفون)

Xtel® PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي(سلفيد الفينيلين)

Xydar®

Liquid crystalline polymer,	بوليمير بلورات سائلة

Xyron®

Poly(phenylene ether),	بولي(إيثر الفينيلين)

Xyron® PPS+PPE

Poly(phenylene sulfide),	بولي(سلفيد الفينيلين)

Zenite®

Liquid crystalline polymer,	بوليمير بلورات سائلة

Zoltek® HT

Carbon fiber,	ليف كربوني

Zonyl® 7950

Fluorinated surfactant,	خافض للتوتر السطحي مُفَلوَر

Zonyl® FSO 100

Ethoxylated nonionic fluorosurfactant,	خافض للتوتر السطحي فلوري لا شاردي مُوظّف بالإيثوكسيلات

Zytel®

Poly(amide),	پولي(أميد)

فهرس الاختصارات

α -TPT

2,5-Bis-(2-thienyl-1-cyanovinyl)-1-(2′-ethylhexyloxy)-4-methoxybenzene,	5،2-بيسْ-(2-ثِينيل-1-سيانوفينيل)-1-(2′-إيثيل هكسيل أوكسي)-4-ميثوكسي بنزِن

β -TPT

2,5-Bis-(2-thienyl-2-cyanovinyl)-1-(2′-ethylhexyloxy)-4-methoxybenzene,	5،2-بيسْ-(2-ثِينيل-2-سيانوفينيل)-1-(2′-إيثيل هكسيل أوكسي)-4-ميثوكسي بنزِن

2,6-NDA

2,6-Naphthalenedicarboxylic acid,	6،2-نفتالين ثنائي كربوكسيليك

3GN

Poly(1,3-propylene 2,6-naphthalate),	پولي (1،3-بروبيلين 6،2-نفتالات)

4,4′-BPDA

3,3′,4,4′-Biphenyl dianhydride,	ثنائي أنهيدريد 3،3،4،4-بيفينيل

4,4′-BTDA

3,3′,4,4′- Benzophenone dianhydride,	ثنائي أنهيدريد 3،3،4،4-بنزوفينون

4,4′-ODPA

3,3′,4,4′-Oxydiphthalic anhydride,	أنهيدريد 3،3،4،4-أوكسي ثنائي فتاليك

7-DCST

2-(4-Azepan-1-yl-benzylidene)-malononitrile,	2-(4-آزيبان-1-إيل-بنزيليدين)-مالونونتريل

AA

Acrylic acid,	حمض الأكريليك

AAG

2-Acrylamido glycolic acid,	حمض 2-أكريل أميدو غليكوليك

ABS

Acrylonitrile-butadiene-styrene,	أكريلونتريل–بوتاديئين–ستيرين

ADC

Azodicarbonamide,	آزو ثنائي كربون أميد

ADMET

Acyclic diene metathesis,	مُناقلة دايئين اللاحلقيّة

ADMVN

2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitrile),	2،2′- آزوبيسْ -(2،4-ثنائي ميثيل ڤالِرو نتريل)

AF-50

N,N-Diphenyl-7-(2-(4-pyridinyl)-ethenyl)-9,9-di-*n*-decyl-9H-fluorene-2-amine,	N،N-ثنائي فينيل -7-(2-(4-بيريدينيل)- إثينيل -9،9-ثنائي -نظامي -ديسيل -9H-فلورين -2- أمين

AFM

Atomic force microscopy,	إجهارية القوة الذرية

AIBN

2,2'-Azobisisobutyronitrile,	2،2′- آزو بيس إيزو بوتيرو نتريل

Alq_3

Tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminum,	تريس -(8- هيدروكسي كينولين)- ألمنيوم

ASE

Amplified spontaneous emission,	الإصدار التلقائي المضخّم

BEB

Ethylene dibenzoate,	ثنائي بنزوات الإيثيلين

BEN

1-Benzoate 2-naphthoate ethylene,	1-بنزوات -2-نفتاوات الإيثيلين

BHCA

Bis-(hydroxymethylcyclohexane)-arylate,	بيس -(هيدروكسي ميثيل حلقي الهكسان)- آريلات

BHEA

2,6-Bis-(hydroxyethyl)arylate,	2،6-بيس -(هيدروكسي ميثيل) آريلات

BisCzPro

1,3-Biscarbazolyl propane,	1،3-بيس كاربازوليل بروبان

BOZ

2,2'-Bis-(l,3-oxazoline),	2،2′-بيس -(1،3- أوكسازولين)

BP

4,4'-Biphenol,	4،4′-بيفينول

BPD

2-*tert*-Butylphenyl-5-biphenyl-1,3,4-oxadiazole,	2-ترت -بوتيل فينيل -5-بيفينيل -1،3،4- أوكساديازول

BTDA-DATA

Poly(3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride-3,5-diamino-1,2,4triazole),	بولي (3،3′،4،4′-بنزوفينون رباعي كربوكسيليك ثنائي أنهيدريد -3،5-ثنائي أمينو -1،2،4-تريازول)

C12O-PPP

Poly(2-dodecyl-*p*-phenylene),	بولي (2-دوديسيل -بارا -فينيلين)

CA

Citraconic anhydride,	أنهيدريد السيتراكونيك

CBTA

Benzotriazole,	بنزوترايازول

CHDM

1,4-Cyclohexanedimethanol,	1،4-حلقي هكسان ثنائي ميثانول

CHO

Cyclohexene oxide,	أوكسيد حلقي الهكسين

CPDHFPV

Poly(9,9'-dihexylfluorene-2,7-divinylene-*m*-phenylene vinylene-*stat*-*p*-phenylene vinylene),	بولي (9،9′-ثنائي هكسيل فلورين -2،7-ثنائي ڤينيلين -m-فينيلين ڤينيلين -*stat* -p-فينيلين ڤينيلين)

CTA

Chain transfer agent,	عامل انتقال السلسلة

CVD

Chemical vapor deposition,	التوضيع الكيميائي للأبخرة

DAPI

6-Amino-1-(4-aminophenyl)-1,3,3-trimethylindane,	6- أمينو -1-(4- أمينوفينيل)-1،3،3-ثلاثي ميثيل إيندان

DBA

3,5-Diaminobenzoic acid,	حمض 3،5-ثنائي أمينو بنزويك

DCM

4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylamino-styryl)-4H-pyran,	4-(ثنائي سيانو ميثيلين)-2-ميثيل -6-(4-ثنائي ميثيل أمينو -ستيريل)-4H-بيران

DMAC

Dimethylacetamide,	ثنائي ميثيل أسيتاميد

DMF

N,N-Dimethylformamide,	N،N-ثنائي ميثيل فورمْ أميد

DMNPAA

2,5-Dimethyl-4-(*p*-nitrophenylazo)anisole,	2،5-ثنائي ميثيل -4-(بارا - نترو فينيل آزو) أنيسول

DMOS-PPV

Poly(2-dimethyloctylsilyl)-phenylene vinylene,	پولي (2-ثنائي ميثيل أوكتيل سيليل)-فينيلين ڤينيلين

DMSO

Dimethyl sulfoxide,	ثنائي ميثيل سلفوكسيد

DMT

Dimethyl terephthalate,	ثنائي ميثيل ترِفْثالات ترِفْثالات ثنائي ميثيل

DNA

Deoxyribonucleic acid,	الحمض النووي الريبي منقوص الأوكسجين

DR-1

Disperse Red 1,	المُشتّت الأحمر 1 (حامل لوني)

DSC

Differential scanning calorimetry,	قياس الحرارة بالمسح التفاضلي

DyC-82

Dysprosium fulleride,	داي سبروزيوم فولريد

E3VC

N-Ethyl-3-vinylcarbazole,	N-إيثيل -3-ڤينيل كاربازول

ECZ

N-Ethylcarbazole,	N-إيثيل كاربازول

EL

Electroluminescence,	تألّق كهربائي

ENB

Ethylidene norbornene,	إيثيليدين نوربورنين

EPDM

Ethylene propylene diene monomer,	مونومير الإيثيلين بروبيلين ديين

ESIPT

Intramolecular proton-transfer,	انتقال بروتوني ضمن الجزيء

GC

Gas chromatography,	كروماتوغرافيا غازية

GF

Glass fiber,	ليف زجاجي

HALS

Hindered amine light stabilizer,	مثبّت ضوئيّ أميني مُعاق

HBA

4-Hydroxybenzoic acid,	حمض 4- هيدروكسي بنزويك

HEMA

2-Hydroxyethyl methacrylate,	2- هيدروكسي إيثيل ميتاكريلات

HIPS

High impact poly(styrene),	بولي(ستيرين) عالي الصدم

HMD

Hexamethylenediamine,	ثنائي أمين سداسي الميثيلين

HPA Heteropolyacid,

Heteropolyacid,	الحموض المتعددة المغايرة

HQ

Hydroquinone,	هيدروكينون

IOL

Intraocular lenses,	عدسات داخل العين

IPA

Isophthalic acid,	حمض الإيزوفتاليك

IR

Infrared,	تحت الأحمر

ITO

Indium tin oxide,	أوكسيد الإنديوم والقصدير

IV

Intrinsic viscosity,	اللزوجة الجوهرية

LC

Liquid chromatography,	كروماتوغرافيا سائلة

LCD

Liquid crystalline display,	شاشة بلورات سائلة

LCM

Liquid composite molding,	قولبة المواد المركّبة السائلة

LCP

Liquid crystal polymer,	بوليمير بلورات سائلة

LED

Light-emitting diode,	ديود مصدر للضوء

MA

Methacrylic acid,	حمض الميتاكريليك

MDI

Diisocyanatodiphenyl methane,	ثنائي إيزوسياناتو ثنائي فينيل ميثان

MDMO-PPV,

Poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene)	بولي (2-ميثوكسي -5-(3'،7'-ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)

MEH-PPV

Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene),	بولي (2-ميثوكسي -5-(2′- إيثيل هكسيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)

MPD

m-Phenylenediamine,	m-فينيلين ثنائي أمين

MTBE Methyl-*tert*-butyl ether,

Methyl-*tert*-butyl ether,	إيثر ميثيل-ترت-بوتيل

MXDA

m-Xylylenediamine,	m-كزيليلين ثنائي أمين

NDC

Dimethyl-2,6-naphthalene dicarboxylate,	ثنائي ميثيل -2،6-نفتالين ثنائي كربوكسيلات

NEN

Ethylene dinaphthoate,	ثنائي نفتاوات الإيثيلين

NLO

Nonlinear optical,	لا خطية ضوئية

NMP,

N-Methyl-2-pyrrolidone,	N-ميثيل -2-بيروليدون

NMR

Nuclear magnetic-resonance spectroscopy,	مطيافية الطنين المغناطيسي النووي

NOM

Natural organic matter,	مادة عضوية طبيعية

NPDA

Neopentyldiamine,	نيوبنتيل ثنائي أمين

NVK

N-Vinylcarbazole,	N-ڤينيل كاربازول

NVP

N-Vinyl-2-pyrrolidone,	N-ڤينيل -2- بيروليدون

ODA

4,4'-Oxydianiline,	4،4′- أوكسي ثنائي أنيلين

ODCA

2,5-Bis-(4-carboxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole,	2،5- بيس -(4- كربوكسي فينيل)-1،3،4- أوكساديازول

ODPA-APB-8-AA

Poly(4,4'-oxydiphthalic anhydride-1,3-aminophenoxybenzene-8-azaadenine),	پولي (4،4′- أوكسي ثنائي فثاليك أنهيدريد -1،3- أمينو فينوكسي بنزين -8- أزآدينين)

OXD

Oxadiazole,	أوكساديازول

P3O

Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide),	پولي(2،6-ثنائي فينيل -1،4- فينيلين أوكسيد)

PA

Poly(amide),	پولي(أميد)

PAE

Poly(arylene ether),	پولي(آريلين إيثر)

PAES

Poly(arylene ether sulfone),	پولي(آريلين إيثر سُلفون)

PAI

Poly(amide imide),	پولي(أميد إيميد)

PANI

Poly(aniline),	پولي(أنيلين)

PAS

Poly(arylene sulfide),	پولي(سلفيد الآريلين)

PBD,

2-(4-Biphenylyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole,	2-(4-بيفينيليل)-5-(4-ترِت -بوتيل فينيل)-1،3،4- أوكساديازول

PBN

Poly(butylene naphthalate),	پولي(نفتالات البوتيلين)

PBT

Poly(butylene terephthalate),	پولي(ترِفتالات البوتيلين)

PC

Poly(carbonate),	پولي(كربونات)

PCB

Printed circuit board,	لوح دارة مطبوعة

PECA

Poly(ethylene-1,4-cyclohexanedimethylene arylate),	پولي (إيثيلين -1،4-حلقي هكسان ثنائي ميثيلين آريلات)

PECVD Plasma enhanced CVD,

Plasma enhanced CVD,	التوضيع الكيميائي للأبخرة المحسّن بالبلازما

PEDOT

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene),	پولي (3،4- إيثيلين ثنائي أوكسي ثيوفين)

PEE

Poly(ether ester),	پولي (إيثر إستر)

PEEK

Poly(ether ether ketone),	پولي (إيثر إيثر كيتون)

PEG

Poly(ethylene glycol),	پولي (غليكول الإيثيلين)

PEI

Poly(ether imide),	پولي (إيثر إيميد)

PEK

Poly(ether ketone),	پولي(إيثر كيتون)

PEN

Poly(arylene ether nitrile),	پولي(آريلين إيثر نتريل)

PEN

Poly(ethylene naphthalate),	پولي(نفتالات الإيثيلين)

PENA

4-(1-Phenylethynyl)1,8-naphthalic anhydride,	أنهيدريد 4-(1-فينيل إيثينيل)-1،8-نفتاليك

PEP

Poly(ethylene-2,7-phenanthrate),	پولي (إيثيلين -2،7-فينانترات)

PEPA

4-(Phenylethynyl)-1,2-benzenedicarboxylic acid anhydride,	أنهيدريد حمض 4-(فينيل إيثينيل)-1،2-بنزين ثنائي كربوكسيليك

PEPC

Poly(N-epoxypropyl)carbazole,	پولي ((N- إيوكسي بروبيل)كاربازول)

PES

Poly(ethersulfone),	پولي(إيثر سلفون)

PET

Poly(ethylene terephthalate),	پولي (تِرِفْتالات الإيثيلين)

PETI

Phenylethynyl terminated imide,	إيميد منتهٍ بفينيل إيثينيل

PHDP

Poly(1-hexyl-3,4-dimethyl-3,5-pyrrolylene),	پولي (1- هكسيل -3،4- ثنائي ميثيل -3،5-بيروليلين)

PI

Poly(imide),	پولي(إيميد)

PL

Photoluminescence,	التألّق الضوئي

PMDA

Pyromellitic dianhydride,	ثنائي أنهيدريد بيروميليتيك

PMMA

Poly(methyl methacrylate),	پولي(ميثيل ميتاكريلات)

PNV

Poly(1,5-naphthylene vinylene),	پولي (1،5-نفتالين ڤينيلين)

POD-DPE

Poly(4,4'-diphenyl ether-1,3,4-oxadiazole),	پولي (4،4′-ثنائي فينيل إيثر -1،3،4-أوكساديازول)

PODA

Poly(1,3,4-oxadiazole),	پولي (1،3،4-أوكساديازول)

POF

Poly(9,9-dioctylfluorene),	بولي (9،9-ثنائي أوكتيل فلورين)

PP

Poly(propylene),	بولي(بروبيلين)

PPA

Poly(phosphoric acid),	بولي(حمض الفوسفور)

PPA

Poly(phthalamide),	بولي(فتال أميد)

PPE

Poly(phenylene ether),	بولي(إيثر الفينيلين)

PPESK

Poly(phthalazinone ether sulfone ketone),	بولي (فتالازينون إيثر سلفون كيتون)

PPS

Poly(phenylene sulfide),	بولي (سلفيد الفينيلين) ، بولي (كبريتيد الفينيلين)

PPSA

Poly(1,4-phenylene sulfide-1,4-phenyleneamine),	بولي(1،4-فينيلين سلفيد -1،4-فينيلين أمين)

PPSAA

Poly(phenylene sulfide-phenyleneamine-phenyleneamine),	بولي(فينيلين سلفيد -فينيلين أمين -فينيلين أمين)

PPSO

Poly(*p*-phenylene sulfoxide),	بولي (بارا -فينيلين سلفوكسيد)

PPT

Poly(pentylene terephthalate),	بولي (تِرِفْتالات البنتيلين)

PPV

Poly(*p*-phenylene vinylene),	بولي (بارا -فينيلين ڤينيلين)

PPX

Poly(*p*-xylylene),	بولي (بارا -كزيليلين)

PPY

Poly(pyrrole),	بولي (بيرول)

PS

Poly(styrene),	بولي (ستيرين)

PSI

Poly(arylene ether sulfide),	بولي(آريلين إيثر سلفيد)

PT

Poly(1,2,4-triazole),	بولي (1،2،4-تريازول)

PTFE

Poly(tetrafluoroethylene),	بولي (رباعي فلوروالإيثيلين)

PTK

Poly(arylene thioether ketone),	بولي (آريلين ثيوإيثر كيتون)

PTT

Poly(trimethylene terephthalate),	بولي (ترِفْتالات ثلاثي الميثيلين)

PU

Poly(urethane),	بولي (يوريثان)

PVA

Poly(vinyl alcohol),	بولي (كحول الڤينيل)

PVAc

Poly(vinyl acetate),	بولي (أستات الڤينيل)

PVD

Physical vapor deposition,	التوضيع الفيزيائي للأبخرة

PVK

Poly(N-vinylcarbazole),	بولي(N-ڤينيل كاربازول)

PVP

Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone),	بولي(N-ڤينيل -2-بيروليدون)

PVPh

Poly(vinylphenol),	بولي(ڤينيل فينول)

RAFT

Reversible addition-fragmentation chain transfer,	انتقال السلسلة العكوس من نمط إضافة–تجزئة (إحدى طرائق البلمرة)

ROMP

Ring opening metathesis polymerization,	البلمرة بالمناقلة الفاتحة للحلقات

SB

Sodium benzoate,	بنزوات الصوديوم

SG

Styrene/glycidyl methacrylate,	ستيرين\غليسيديل ميتاكريلات

SPAENK

Sulfonated poly(arylene ether nitrile ketone),	بولي(آريلين إيثر نتريل كيتون) المسلفن

SPPEKN

Sulfonated poly(phthalazinone ether ketone nitrile),	بولي(فتالازينون إيثر كيتون نتريل) المسلفن

TAZ

3-(4-Biphenylyl)-4-phenyl-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,2,4-triazole,	3-(4-بيفينيليل)-4-فينيل -5-(4-ترت -بوتيل فينيل)-1،2،4-تريازول

TBBPL

3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl biphenol,	3،3′،5،5′-رباعي - ترت -بوتيل بيفينول

TEP

Triethyl phosphate,	فوسفات ثلاثي الإيثيل

TFPX

α , α , α ',α '-Tetrafluoro-*p*-xylylene,	α،α،'α'α-رباعي فلورو -p-كزيليلين

THF

Tetrahydrofuran,	رباعي هيدروفوران

TIP

Thermally induced phase inversion,	عكس الطور المحرّض حرارياً

TMDQ

Tetramethyldiphenyl quinone,	رباعي ميثيل ثنائي فينيل كينون

TMLA

Trimellitic acid,	حمض ثلاثي الميليتيك

TNF

2,4,7-Trinitro-9-fluorenone,	2،4،7-ثلاثي نترو -9-فلورينون

TNFDM (2,4,7-Trinitrofluorene-9-ylidene)-malononitrile,

(2,4,7-Trinitrofluorene-9-ylidene)-malononitrile,	(2،4،7-ثلاثي نترو فلورين -9- إيليدين)- مالونونتريل

TPA

Terephthalic acid,	حمض الترِفتاليك

TPD

N,N '-Bis-(3-methylphenyl)-N,N '-diphenylbenzidine,	N،N′-بيسْ -(3-ميثيل فينيل)-N،N′-ثنائي فينيل بنزيدين

UF

Ultrafiltration,	الترشيح الفائق

فهرس المركّبات الكيميائية

5-Amino-2-(4-aminophenoxy)-pyridine,	5-أمينو -2-(4-أمينوفينوكسي)-بيريدين
6-Amino-1-(4'-aminophenyl)-1,3,3-trimethylindane,	6-أمينو -1-(4′-أمينوفينيل)-1،3،3-ثلاثي ميثيل إيندان
3-Aminobenzoic acid,	حمض 3-أمينو بنزويك
4-Aminobenzoic acid,	حمض 4-أمينو بنزويك
3-Amino-2-cyclohexene-1-one,	3-أمينو -2-حلقي هكسين -1-أون
3-Amino-4-methylbenzoic acid,	حمض 3-أمينو -4-ميثيل بنزويك
4-Amino-4'-nitrodiphenyl ether,	إيثر 4-أمينو -4′-نترو ثنائي فينيل
Amino[2.2]paracyclophane,	أمينو [2.2]پارا سيكلوفان
4-Aminophenol,	4-أمينوفينول
p-Aminophenol,	p-أمينوفينول
3-(3-Aminophenyl)-5-[3'-(4-aminophenoxy)phenyl]-1,2,4-triazole,	3-(3-أمينوفينيل)-5-[3′-(4-أمينوفينوكسي) فينيل]-1،2،4-تريازول
3-(3-Aminophenyl)-5-[3'-(4-aminophenylsulfonyl)phenyl]-1,2,4-triazole,	3-(3-أمينوفينيل)-5-[3′-(4-أمينوفينيل سلفونيل) فينيل]-1،2،4-تريازول
γ-Aminopropyltriethoxysilane,	γ-أمينو بروبيل ثلاثي إيثوكسي سيلان
3-Amino-1,2,4-triazole,	3-أمينو -1،2،4-تريازول
5-Aminotriazole,	5-أمينو تريازول
ω -Aminoundecanoic acid,	حمض ω-أمينو أنديكانويك
5-Amino-1-vinyltetrazole,	5-أمينو -1-ڤينيل تترازول
Amino-p-xylylene,	أمينو -p-كزيليلين
Ammonium carbonate,	كربونات الأمونيوم
Ammonium metavanadate,	مِتاڤانادات الأمونيوم
Ammonium nitrate,	نترات الأمونيوم
Aniline hydrochloride,	هيدروكلوريد الأنيلين
Anthracene,	أنتراسين
Antimony pentachloride,	خماسي كلوريد الأنتيمون
Antimony trioxide,	ثلاثي أوكسيد الأنتيمون
Arsenic pentafluoride,	خماسي فلوريد الزرنيخ
8-Azaadenine,	8-أزآدينين
Azelaic acid,	حمض آزيلايك
2-(4-Azepan-1-yl-benzylidene)-malononitrile,	2-(4-آزيبان -1-إيل -بنزيليدين)-مالونونتريل

4-Azido-tetrafluorobenzoic acid,	حمض 4- أزيدو-رباعي فلورو البنزويك
1,1'-Azobis-(1-acetoxy-1-phenylethane),	1،1′- آزوبيسْ -(1- أستِوكسي -1- فينيل إيثان)
4,4'-Azobis-(4-cyanopentanoic acid),	4،4′- آزوبيسْ -(حمض 4- سيانوبنتانويك)
2,2'-Azobis-(2-cyanopropanol),	2،2′- آزوبيسْ -(2- سيانوبروبانول)
2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitrile),	2،2′- آزوبيسْ -(2،4- ثنائي ميثيل ڤالِرو نتريل)
2,2'-Azobis-2,4-dimethylvaleronitrile,	2،2′- آزو بيس -2،4- ثنائي ميثيل ڤالرونتريل
2,2'-Azobisisobutyronitrile,	2،2′- آزو بيس إيزو بوتيرو نتريل
Azodicarbonamide,	آزو ثنائي كربون أميد
Benzene arsonium fluoroborate,	فلوروبورات بنزين الأرسونيوم
Benzene-1,4-bis-(phenylene vinylene),	بنزين -1،4- بيس -(2- فينيلين ڤينيلين)
1,4-Benzenedicarboximidic acid dihydrazide,	حمض 1،4- بنزين ثنائي كربوكسيميدك ثنائي هيدرازيد
Benzene iodonium fluoroborate,	فلوروبورات بنزين اليودونيوم
4-Benzenesulfonylphenyl phenyl ether,	4- بنزين سُلفونيل فينيل فينيل إيثر
1-Benzoate 2-naphthoate ethylene,	1- بنزوات 2- نفتاوات الإيثيلين
Benzoic acid,	حمض البنزويك
Benzonitrile,	بنزونتريل
Benzophenone,	بنزوفينون
3,3',4,4'-Benzophenone dianhydride,	ثنائي أنهيدريد 3،3′،4،4′- بنزوفينون
3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride,	ثنائي أنهيدريد 3،3′،4،4′- بنزوفينون رباعي كربوكسيليك
1-Benzothiazol-3-phenyl-pyrazoline,	1- بنزوثيازول -3- فينيل - بيرازولين
Benzotriazole,	بنزوتريازول
5-(2H-Benzotriazole-2-yl)-2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone,	5-(2H- بنزوتريازول -2- إيل)-2،2′،4،4′- رباعي هيدروكسي بنزوفينون
5-(2H-Benzotriazole-2-yl)-2,2',4-trihydroxy-4'-acryloxybenzophenone,	5-(2H- بنزوتريازول -2- إيل)-2،2′،4- ثلاثي هيدروكسي -4′- أكريل أوكسي بنزوفينون
3-Benzoyl-4-acetoxybenzoic acid,	حمض 3- بنزويل -4- أستوكسي بنزويك
Benzoyl chloride,	كلوريد البنزويل
Benzyl alcohol,	كحول بنزيل
2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanone-1,	2- بنزيل -2- ثنائي ميثيل أمينو -1-(4- مورفولينو فينيل)بوتانون -1

Benzyl-1-pyrrolecarboditthioate,	بنزيل -1-بيرول كاربو ثنائي ثيوات
4,4'-Biphenol,	4،4′-بيفينول
4-Biphenyl-4-allyloxybenzoate,	4-بيفينيل -4- أليل أوكسي بنزوات
4-Biphenylcarboxylic acid,	حمض 4-بيفينيل كربوكسيليك
3,3',4,4'-Biphenyl dianhydride,	ثنائي أنهيدريد 3،3′،4،4′-بيفينيل
4,4'-Biphenylene,	4،4′-بيفينيلين
Biphenyl-2,3,3',4'-tetracarboxylic dianhydride,	ثنائي أنهيدريد بيفينيل -2،3،3′،4′- رباعي كربوكسيليك
Biphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride,	ثنائي أنهيدريد بيفينيل -3،3′،4،4′-رباعي كربوكسيليك
Biphenyltetracarboxylic dianhydride,	ثنائي أنهيدريد بيفينيل رباعي كربوكسيليك
2-(4-Biphenylyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole,	2-(4-بيفينيليل)-5-(4-ترت-بوتيل فينيل)-1،3،4-أوكساديازول
3-(4-Biphenylyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole,	3-(4-بيفينيل)-4-فينيل -5-(4-ترت -بوتيل فينيل)-1،2،4-تريازول
Bis-(allyl ether) tetrabromobisphenol A,	بيس-(أليل إيثر) رباعي برومو بيس فينول A
1,4-Bis(4-aminophenoxy)benzene,	1،4-بيس (4- أمينو فينيوكسي)بنزين
4,4'-Bis(4-aminophenoxy)benzophenone-3,3'-disulfonic acid,	حمض 4،4′-بيس (4- أمينو فينيوكسي) بنزوفينون -3،3′-ثنائي سلفونيك
4,4'-Bis(4-aminophenoxy)biphenyl,	4،4′-بيس (4- أمينو فينيوكسي)بيفينيل
4,4'-Bis-(p-aminophenoxy)diphenyl-1,3,4-thiadiazole,	4،4′-بيس -(p- أمينوفينوكسي)ثنائي فينيل -1،3،4-ثياديازول
Bis[4-(p-aminophenoxy)phenoxy] dimethylsilane,	بيس [4-(p- أمينو -فينوكسي)فينوكسي]ثنائي ميثيل سيلان
2,2'-Bis[4-(4-amino-phenoxy) phenyl] hexafluoroisopropylidene,	2،2′-بيس [4-(4- أمينو -فينوكسي)فينيل]سداسي فلورو إيزوبروبيليدين
1,3-Bis[5'-[3''-(p-aminophenoxy)-phenyl]-oxadiazol-2-yl]benzene,	1،3-بيس [5′-[3″-(p- أمينوفينوكسي)-فينيل]-أوكساديازول -2- إيل]بنزين
2,2'-Bis(4-(4-aminophenoxy) phenyl)propane,	2،2′-بيس (4-(4- أمينو فينوكسي)فينيل)بروبان
Bis(aminophenoxy phenyl)-sulfone,	بيس (أمينو فينوكسي فينيل)-سلفون
Bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone,	بيس [4-(3- أمينو -فينوكسي)فينيل]سلفون

N,N'-Bis(4-aminophenyl)-N ,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine,	N،N-بيس (4- أمينو فينيل)-N′،N′-ثنائي فينيل -1،4-فينيلين ثنائي أمين
2,3-Bis(4-aminophenyloxyphenyl)-quinoxaline-6-carboxylic acid,	حمض 2،3- بيس (4- أمينو فينيل)- كينوكزالين -6- كربوكسيليك
1,5-Bis(3-aminophenyl)-1,4-pentadien-3-one,	1،5- بيس (3- أمينوفينيل)-1،4- بنتاديئين -3- أون
1,1-Bis(4-aminophenyl)-1-phenyl-2,2,2-trifluoroethane,	1،1- بيس (4- أمينوفينيل)-1- فينيل -2،2،2- ثلاثي فلورو إيثان
2,3-Bis(4-aminophenyl)-quinoxaline-6-carboxylic acid,	حمض 2،3- بيس (4- أمينو فينيل أوكسي فينيل)- كينوكزالين -6- كربوكسيليك
Bis-(aminophenyl)-sulfone,	بيس -(أمينو فينيل)- سلفون
4,4'-Bis(4-aminophenylthio)benzophenone-3,3'-disulfonic acid,	حمض 4،4′- بيس (4- أمينو فينيل ثيو)بنزوفينون -3،3′- ثنائي سلفونيك
Bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane,	بيس (3- أمينو بروبيل)-1،1،3،3- رباعي ميثيل ثنائي سيلوكسان
4,4-Bis[(4-amino)thiophenyl] benzophenone,	4،4- بيس [(4- أمينو)ثيوفينيل] بنزوفينون
2,2'-Bis(3-amino-4-toluyl)hexafluoropropane,	2،2′- بيس (3- أمينو -4- توليل)سداسي فلورو بروبان
1,4-Bis(bromodifluoromethyl)benzene,	1،4- بيس(برومو ثنائي فلورو ميثيل)بنزن
3,5-Bis-(tert-butyl)-phenol,	3،5- بيس -(ترت - بوتيل)- فينول
1,3-Bis[(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]-phenylene,	1،3- بيس [(4– ترت - بوتيل فينيل)-1،3،4- أوكساديازول]- فينيلين
1,3-Biscarbazolyl propane,	1،3- بيس كاربازوليل بروبان
4,4'-Bis-((3-carboxyphenoxy)(p-benzoyl))-phenyl sulfone,	4،4′- بيس - ((3- كربوكسي فينوكسي)(p- بنزويل))- فينيل سلفون
1,4-Bis(4-carboxyphenoxy)naphthalene,	1،4- بيس (4- كربوكسي فينوكسي)نفتالين
2,6-Bis(4-carboxyphenoxy)naphthalene,	2،6- بيس (4- كربوكسي فينوكسي)نفتالين
2,5-Bis-(4-carboxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole,	2،5- بيس -(4- كربوكسي فينيل)-1،3،4- أوكساديازول
Bis(4-carboxyphenyl)phenylphosphine oxide,	أوكسيد بيس (4- كربوكسي فينيل) فينيل فوسفين
2,2-Bis[N-(4-carboxyphenyl)-phthalimidyl]hexafluoropropane,	2،2- بيس [N-(4- كربوكسي فينيل)- فتال إيميديل]سداسي فلورو بروبان

1,4-Bis-(chloromethyl)-2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)benzene,	1،4-بيس -(كلورو ميثيل)-2-ميثوكسي -5-(2′- إيثيل هكسيل أوكسي)بنزين
2,5-Bis-(chloromethyl)-1,3,4-oxadiazole,	2،5-بيس -(كلوروميثيل)-1،3،4- أوكساديازول
Bis-(4-chlorophenyl)-sulfone,	بيس -(4-كلوروفينيل)-سلفون
Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritol diphosphite,	بيس -(2،4-ثنائي -ترت -بوتيل فينيل)- بنتا إريثريتول ثنائي فوسفيت
1,3-Bis(2,3-dicarboxyl-phenoxy)benzene dianhydride	ثنائي أنهيدريد 1،3-بيس (2،3-ثنائي كربوكسيل - فينوكسي)بنزين
1,4-Bis(3,4-dicarboxyl-phenoxy)benzene dianhydride,	ثنائي أنهيدريد 1،4-بيس (3،4-ثنائي كربوكسيل - فينوكسي)بنزين
4,4'-Bis(3,4-dicarboxyl phenoxyphenyl)-isopropylidene dianhydride,	ثنائي أنهيدريد 4،4′-بيس (3،4-ثنائي كربوكسيل فينوكسي فينيل)- إيزوبروبيليدين
4,4'-Bis(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfone dianhydride,	ثنائي أنهيدريد 4،4′-بيس (2،3-ثنائي كربوكسي فينوكسي)ثنائي فينيل سلفون
4,4'-Bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfone dianhydride,	ثنائي أنهيدريد 4،4′-بيس (3،4-ثنائي كربوكسي فينوكسي)ثنائي فينيل سلفون
1,4-Bis-(dichloromethyl)-benzene,	1،4-بيس -(ثنائي كلورو ميثيل)-بنزين
Bis-((4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C-2') (picolinato)Ir(III),	بيس -((4،6-ثنائي فلورو فينيل)-بيريديناتو -N،C-2′) (بيكوليناتو)Ir(III)
1,5-Bis-(4-(4'-fluorobenzoyl)-phenoxy)-naphthalene,	1،5-بيس -(4-(4′-فلورو بنزويل)-فينوكسي)- نفتالين
Bis-(4-fluorophenyl)-sulfide,	بيس -(4-فلوروفينيل)- سلفيد
Bis-(4-fluorophenyl)sulfone,	بيس -(4-فلوروفينيل) سلفون
2,6-Bis-(hydroxybutyl) naphthalate,	2،6-بيس -(هيدروكسي بوتيل) نفتالات
4,4'-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl) pentanoic acid,	حمض 4،4′-بيس -(4- هيدروكسي -3،5-ثنائي ميثيل فينيل) بنتانويك
Bis-(4-(2-hydroxyethoxy)benzene)-ether,	بيس -(4-(2- هيدروكسي إيثوكسي)بنزين)- إيثر
Bis-(4-(2-hydroxyethoxy)benzene)-fluorene,	بيس -(4-(2- هيدروكسي إيثوكسي)بنزين)-فلورين
Bis-(4-(2-hydroxyethoxy)benzene)-sulfone,	بيس -(4-(2- هيدروكسي إيثوكسي)بنزين)-سلفون
2,6-Bis-(hydroxyethoxycarbonyl)naphthalene,	2،6-بيس -(هيدروكسي إيثوكسي كربونيل)نفتالين
2,6-Bis-(hydroxyethyl)arylate,	2،6-بيس -(هيدروكسي إيثيل) آريلات

Bis-(2-hydroxyethyl)-biphenol,	بيس -(2- هيدروكسي إيثيل)- بيفينول
Bis-(2-hydroxyethyl)-bisphenol A,	بيس -(2- هيدروكسي إيثيل)- هيدروكينون
Bis-(2-hydroxyethyl)-bisphenol H,	بيس -(2- هيدروكسي إيثيل)- بيسفينول H
Bis-(2-hydroxyethyl)-hydroquinone,	بيس -(2- هيدروكسي إيثيل)- هيدروكينون
2,6-Bis-(hydroxyethyl) naphthalate,	2،6- بيس -(هيدروكسي إيثيل) نفتالات
Bis-(hydroxymethylcyclohexane)-arylate,	بيس -(هيدروكسي ميثيل حلقي الهكسان)- آريلات
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-ethyl-1-phenyl-2,3,5,6-tetrafluoro-4-vinylphenyl ether,	1،1- بيس -(4- هيدروكسي فينيل)- إيثيل -1- فينيل -2،3،5،6- رباعي فلورو -4- ڤينيل فينيل إيثر
9,9-Bis-(4-hydroxyphenyl)-fluorene,	9،9- بيس -(4- هيدروكسي فينيل)- فلورين
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane,	2،2- بيس -(4- هيدروكسي فينيل)-1،1،1،3،3،3- سداسي فلوروبروبان
Bis-(4-hydroxyphenyl)-hydrazide,	بيس -(4- هيدروكسي فينيل)- هيدرازيد
Bis-(4-hydroxyphenyl)-methane,	بيس -(4- هيدروكسي فينيل)- ميثان
1,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenylene dihydrazide,	1،4- بيس -(4- هيدروكسي فينيل)- فينيلين ثنائي الهيدرازيد
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-phenyl ethane,	1،1- بيس -(4- هيدروكسي فينيل)-2- فينيل إيثان
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propane,	2،2- بيس -(4- هيدروكسي فينيل)- بروبان
Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfone,	بيس -(4- هيدروكسي فينيل)- سلفون
Bis-(4-hydroxyphenyl) sulfone,	بيس -(4- هيدروكسي فينيل)سلفون
N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine,	N،N′- بيس -(3- ميثيل فينيل)-N،N′- ثنائي فينيل بنزيدين
1,4-Bis-(2-methylstyryl)-benzene,	1،4- بيس -(2- ميثيل ستيريل)- بنزين
(1,4-Bis-(1,3,4-oxadiazole)-2,5-di(2-ethylhexyloxy)phenylene)-5,5'-diyl,	(1،4- بيسْ -(1،3،4- أوكساديازول)-2،5- ثنائي (2- إيثيل هكسيل أوكسي)فينيلين)-5،5′- ثنائي إيل
2,2'-Bis-(l,3-oxazoline),	2،2′- بيس -(1،3- أوكسازولين)
Bis-(pentafluorophenyl)-sulfide,	بيس-(خماسي فلوروفينيل)- سلفيد
Bis-(pentafluorophenyl)-sulfone,	بيس-(خماسي فلوروفينيل)- سلفون
4,4'-Bisphenol S,	4،4′- بيسفينول S
Bisphenol A,	بيسْفينول A
Bisphenol A dianhydride,	ثنائي أنهيدريد بيسْفينول A
1,4-Bis(phenoxymethyl)benzene,	1،4- بيس(فينوكسي ميثيل) بنزن

1,4-Bis[(phenylmethoxy)methyl]benzene,	4،1-بيس[(فينيل ميثوكسي) ميثيل] بنزن
2,5-Bis-(2-thienyl-1-cyanovinyl)-1-(2'-ethylhexyloxy)-4-methoxybenzene,	5،2-بيسْ -(2-ثِينِيل -1-سيانوڤينيل)-1-(2′- إيثيل هكسيل أوكسي)-4-ميثوكسي بنزِن
2,5-Bis-(2-thienyl-2-cyanovinyl)-1-(2'-ethylhexyloxy)-4-methoxybenzene,	5،2-بيسْ -(2-ثِينِيل -2-سيانوڤينيل)-1-(2′- إيثيل هكسيل أوكسي)-4-ميثوكسي بنزين
1,4-Bis(trifluoromethyl)benzene,	4،1-بيس (ثلاثي فلورو ميثيل)بنزين
2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine,	2،2′-بيس (ثلاثي فلورو ميثيل)بنزيدين
Boron trifluoride,	ثلاثي فلوريد البورون
Bromoanil,	بروموأنيل
p-Bromobenzaldehyde,	پارا-برومو بنزألدهيد
4-Bromo-4',4''-dihydroxytriphenylmethane,	4-برومو -4′،4″-ثنائي هيدروكسي ثلاثي فينيل ميثان
4-Bromodiphenyl ether,	4-برومو ثنائي فينيل إيثر
1-Bromonaphthalene,	1-برومو نفثالين
Bromonaphthalenedicarboxylic acid,	حمض برومو نفثالين ثنائي كربوكسيليك
N-Bromo succinimide,	N-برومو سَكسين إيميد
1,4-Butanediol,	4،1-بوتان ديول
4-Butoxy-3-propyl-1-(4'-nitrophenylazo)benzene,	4-بوتوكسي -3-بروبيل -1-(4′-نترو فينيل آزو)بنزن
Butyl acrylate,	أكريلات البوتيل
n-Butylacrylate,	نظامي–بوتيل أكريلات، أكريلات نظامي–البوتيل
tert-Butyl alcohol,	كحول ترت –بوتيل، كحول بوتيل ثالثي
N-Butyl-N '-(4-azidophenyl)thiourea,	N-بوتيل -N′-(4-أزيدوفينيل)ثيو يوريا
Butyl benzyl phthalate,	فثالات البوتيل والبنزيل– بوتيل بنزيل فثالات
4-tert-Butylcatechol,	4-ترت -بوتيل كاتيكول
2-Butyl-2-ethyl-1,3-propanediol,	2-بوتيل -2-إيثيل -3،1- بروبان ديول
tert-Butylhydroquinone,	ترِت-بوتيل هيدروكينون
n-Butyllithium,	نظامي بوتيل الليثيوم أو n-بوتيل الليثيوم
n-Butyl methacrylate,	ميتاكريلات n-بوتيل
tert-Butyl oxide,	أوكسيد ترت–بوتيل
4-tert-Butylphenol,	4-ترت -بوتيل فينول

2-tert-Butylphenyl-5-biphenyl-1,3,4-oxadiazole	2-ترت -بوتيل فينيل -5-بيفينيل -1،3،4-أوكساديازول
2-(4-tert-Butylphenyl)-5-4-[(4-vinylphenyl)methoxy]phenyl-1,3,4-oxadiazole,	2-(4-ترِت -بوتيل فينيل)-5-4-[(4-ڤينيل فينيل)ميثوكسي]فينيل -1،3،4- أوكساديازول
Cadmium octoate,	أوكتوات الكادميوم
Cadmium selenide,	سسلِنيد الكادميوم
Calcium metasilicate,	ميتا سيليكات الكالسيوم
Calcium oxide,	أوكسيد الكالسيوم
Calcium terephthalate,	ترِفْثالات الكالسيوم
ε -Caprolactam,	ε-كابرولاكتام
2-(Carbazol-9-yl)ethyl methacrylate,	2-(كاربازول -9- إيل) إيثيل ميتاكريلات
6-(Carbazol-9-yl)hexyl methacrylate,	6-(كاربازول -9- إيل) هكسيل ميتاكريلات
1-(3-Carbomethoxyacryloyl)-5-amino-1,2,4-triazole,	1-(3-كاربوميثوكسي أكريلويل)-5- أمينو -1،2،4-تريازول
2-Carboxyl-6-hydroxyethoxycarbonylnaphthalene,	2-كربوكسيل -6- هيدروكسي إيثوكسي كربونيل نفتالين
4-Carboxyl[2.2]paracyclophane,	4-كربوكسيل [2.2]پارا سيكلوفان
2-(4-Carboxyphenyl)-1,3-dioxoisoindoline-5-carboxylic acid,	حمض 2-(4-كربوكسي فينيل)-1،3-ثنائي أوكسوإيزو إندولين -5-كربوكسيليك
Cellulose triacetate,	ثلاثي أستات السللوز
Chloroanil,	كلوروأنيل
Chlorobenzene,	كلوروبنزين
4-Chlorobenzenesulfinate,	4-كلوروبنزين سلفينات
Chlorobenzenesulfonic acid,	حمض كلوروبنزين السلفوني
4-Chlorobenzenesulfonyl chloride,	4-كلوروبنزين سلفونيل كلوريد
3-Chloro-2,6-difluorobenzonitrile,	3-كلورو -2،6-ثنائي فلوروبنزونتريل
2-Chloroethyl ether,	2-كلورو إيثيل إيثر
2-Chloroethyl vinyl ether,	إيثر 2-كلورو إيثيل ڤينيل
2-Chloro-6-fluorobenzonitrile,	2-كلورو -6-فلوروبنزونتريل
1-Chloronaphthalene,	1-كلورونفتالين
p-Chloronitrobenzene,	p-كلورونيتروبنزين
p-Chlorophenol,	p-كلوروفينول

2-Chloro-p-phenylenediamine,	2-كلورو -p-فينيلين ثنائي أمين
Chlorophenylsulfonyl phenoxide,	كلورو فينيل سلفونيل فينوكسيد
Chlorophthalic anhydride,	أنهيدريد كلوروفتاليك
Chlorophyll,	كلوروفيل
Chlorosulfonic acid,	حمض الكلوروسُلفونيك
2-Chloroterephthaloyl chloride,	كلوريد 2-كلوروتِرفِتالويل
Chlorotrimethylsilane,	كلورو ثلاثي ميثيل سيلان
Chloro-p-xylylene,	كلورو -p-كزيليلين
Cholesteryl benzoate,	بنزوات الكولستريل
Chrome oxide,	أوكسيد الكروم
Citraconic anhydride,	أنهيدريد السيتراكونيك
Citric acid,	حمض الليمون−حمض السيتريك
Cobalt acetate,	خلات الكوبالت− أستات الكوبالت
Copper bromide,	بروميد النحاس
Copper 4-bromobenzenethiolate,	4-برومو بنزين ثيولات النحاس
Copper chloride,	كلوريد النحاس
Copper iodide,	يوديد النحاس
Coronene,	كورونين
Coumarin,	كومارين
m-Cresol,	ميتا -كريزول
o-Cresol,	أورثو -كريزول
Cumene,	كومين
p-Cyanobenzoyl chloride,	كلوريد p-سيانوبنزويل
5-Cyanoisophthaloyl chloride,	كلوريد 5-سيانوإيزوفتالويل
1,4-Cyclohexanediamine,	1،4-حلقي هكسان ثنائي الأمين
1,4-Cyclohexanedimethanol,	1،4-حلقي هكسان ثنائي ميثانول
Cyclohexanone,	حلقي الهكسانون
Cyclohexene oxide,	أوكسيد حلقي الهكسين
Decafluorodiphenyl ketone,	عشري فلورو ثنائي فينيل كيتون
Decamethylenediamine,	عشاري ميثيلين ثنائي أمين
Deoxyribonucleic acid,	حمض ريبي منقوص الأوكسجين
1,4-Diacetoxybenzene,	1،4- ثنائي أستوكسي بنزين

β,β-Diacetyl-4-methoxystyrene,	β،β-ثنائي أسيتيل -4- ميثوكسي ستيرين
p-Diaminobenzene,	بارا -ثنائي أمين البنزن
3,5-Diaminobenzoic acid,	حمض 3،5-ثنائي أمينو بنزويك
4,4'-Diaminodicyclohexylmethane,	4،4′-ثنائي أمينو ثنائي حلقي هكسيل ميثان
2,2-(4,4'-Diaminodicyclohexyl)propane,	2،2-(4،4′-ثنائي أمينو ثنائي حلقي هكسيل)بروبان
4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane,	4،4′-ثنائي أمينو -3،3′-ثنائي ميثيل ثنائي فينيل ميثان
1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane,	1،8-ثنائي أمينو -3،6-ثنائي أوكسا أوكتان
3,4'-Diaminodiphenyl ether,	إيثر 3،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل
4,4'-Diaminodiphenyl ether,	إيثر 4،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل
4,4'-Diaminodiphenylmethane,	4،4′-ثنائي أمينو ثنائي فينيل ميثان
2,4-Diamino-4'-fluoroazobenzene,	2،4-ثنائي أمينو -4′-فلورو آزو بنزين
4,4'-Diamino-4'-methoxytriphenylamine,	4،4′-ثنائي أمينو -4′-ميثوكسي ثلاثي فينيل أمين
2,4-Diamino-4'-methylazobenzene,	2،4-ثنائي أمينو -4′-ميثيل آزو بنزين
2,4-Diamino-4'-nitroazobenzene,	2،4-ثنائي أمينو -4′-نترو آزو بنزين
2,4-Diamino-4'-(4-nitrophenyl-diazenyl)azobenzene,	2،4-ثنائي أمينو -4′-(4-نترو فينيل ديازنيل) آزوبنزين
2,6-Diaminopyridine,	2،6-ثنائي أمينو بيريدين
3,5-Diamino-1,2,4-triazole,	3،5-ثنائي أمينو -1،2،4-تريازول
2,4-Diamino-4'-trifluoromethoxyazobenzene,	2،4-ثنائي أمينو -4′-ثلاثي فلوروميثوكسي آزو بنزين
Dibenzoylperoxide,	ثنائي بنزويل بيروكسيد
4,4'-Dibromobiphenyl,	4،4′-ثنائي بروموبيفينيل
1,2-Dibromoethene,	1،2-ثنائي برومو إثِين
α',α'-Dibromo-α,α,α,α'-tetrafluoro-p-xylene,	α،'α-ثنائي برومو -α،α،'α،'α-رباعي فلورو -p-كزيلين
α,α-Dibromo-p-xylene,	α،α-ثنائي برومو -p-كزيلين
2,6-Di-tert-butyl phenol,	2،6-ثنائي -ترت -بوتيل فينول
N,N-Di(4-tert-butylphenyl)-4-(2-pyridyl) phenylamine,	N،N-ثنائي (4-ترت -بوتيل فينيل)-4-(2-بيريديل) فينيل أمين
Dibutyltindilaurate,	ثنائي بوتيل قصدير ثنائي لورات

N,N '-Di(carbazol-3-yl)-N,N '-diphenyl-1,4-phenylenediamine,	N،N′-ثنائي (كاربازول -3- إيل)-N،N′-ثنائي الفينيل -1،4-فينيلين ثنائي الأمين
1,2-Dichlorobenzene,	1،2-ثنائي كلورو بنزين
o-Dichlorobenzene	o-ثنائي كلورو بنزين
p-Dichlorobenzene,	p-ثنائي كلورو بنزين
2,6-Dichlorobenzonitrile,	2،6-ثنائي كلورو بنزونتريل
4,4'-Dichlorobenzophenone,	4،4′-ثنائي كلورو بنزوفينون
4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone,	4،4′-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون
1,2-Dichloroethane,	1،2-ثنائي كلورو الإيثان
3,5-Dichloro-4-(4-methoxyphenyl)-4H-1,2,4-triazole,	3،5-ثنائي كلورو -4-(4-ميثوكسي فينيل)-4H-1،2،4-تريازول
1,9-Dichloro[2.2]paracyclophane,	1،9-ثنائي كلورو -[2.2]پارا سيكلوفان
Dichloro-p-xylylene,	ثنائي كلورو -p-كزيليلين
Dicumyl peroxide,	ثنائي كوميل بيروكسيد
2-Dicyanomethylene-3-cyano-2,5-dihydrofuran,	2-ثنائي سيانو ميثيلين -3-سيانو -2،5-ثنائي هيدروفوران
4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylamino-styryl)-4H-pyran,	4-(ثنائي سيانو ميثيلين)-2-ميثيل -6-(4-(ثنائي ميثيل أمينو- ستيريل)-4H-بيران
4-(Dicyanovinyl-N,N-diethylaniline),	4-(ثنائي سيانو ڤينيل -N،N-ثنائي إيثيل أنيلين)
9,9'-Didodecylfluorene-2,7-diyl,	9،9′-ثنائي دوديسيل فلورين -2،7-ثنائي إيل 9،9-ثنائي دوديسيل فلورين -2،7-ثنائي إيل
1,4-(N,N '-Diethylamino)anthraquinone,	1،4-(N،N'-ثنائي إيثيل أمينو) أنثراكينون
Diethylaminodicyanostyrene,	ثنائي إيثيل أمينو ثنائي سيانو ستيرين
4-Diethylaminoethyl benzoate,	4-ثنائي إيثيل أمينو إيثيل بنزوات
Diethylene glycol,	ثنائي إيثيلين غليكول
Diethylfumarate,	ثنائي إيثيل فومارات
2,2-Diethyl-1,3-propanediol,	2،2-ثنائي إيثيل -1،3-بروبان ديول
2,6-Difluorobenzonitrile,	2،6-ثنائي فلورو بنزونتريل
4,4'-Difluorobenzophenone,	4،4′-ثنائي فلورو بنزو فينون
4,4'-Difluorodiphenyl ketone,	4،4′-ثنائي فلوروثنائي فينيل كيتون
4,4'-Difluorodiphenyl sulfone,	4،4′-ثنائي فلوروثنائي فينيل سُلفون
2,7-Difluoro-9,10-dithiaanthracene,	2،7-ثنائي فلورو -9،10-ثنائي ثيا أنتراسين

3,5-Difluoro-4'-hydroxydiphenyl sulfone,	3،5-ثنائي فلورو -4′- هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون
3,5-Difluorophenylmagnesium bromide,	3،5-ثنائي فلوروفينيل بروميد المغنزيوم
2,7-Difluorothianthrene,	2،7-ثنائي فلوروثيان ثرين
4,4'-Diflurobiphenyl,	4،4′-ثنائي فلوروبيفينيل
Dihexamethylenetriamine,	ثنائي سداسي ميثيلين ثلاثي أمين
9,9-Dihexylfluorene-2,7-divinylene-m-phenylene vinylene,	9،9′-ثنائي هكسيل فلورين -2،7-ثنائي ڤينيلين - ميتا - فينيلين ڤينيلين
o-Dihydroxybenzene,	o-ثنائي هيدروكسي بنزين
2,5-Dihydroxybenzoic acid,	حمض 2،5-ثنائي هيدروكسي البنزويك
4,4'-Dihydroxybenzophenone,	4،4′-ثنائي هيدروكسي بنزو فينون
4,4-Dihydroxydiethoxydiphenyl sulfone,	4،4′-ثنائي هيدروكسي ثنائي إيثوكسي ثنائي فينيل سلفون
2,4-Dihydroxydiphenyl sulfone,	2،4-ثنائي هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون
4,4'-Dihydroxydiphenyl sulfone,	4،4′-ثنائي هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون
2,6-Dihydroxynaphthalene,	2،6-ثنائي هيدروكسي نفتالين
2,7-Dihydroxynaphthalene,	2،7-ثنائي هيدروكسي نفتالين
2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-2H-benzotriazole,	2 - (2،4-ثنائي هيدروكسي فينيل)-2H-بنزوترايازول
1,6-Di(3-hydroxyphenyl)-1,6-diazaspiro[4.4]nonane-2,7-dione,	1،6-ثنائي (3- هيدروكسي فينيل)-1،6-ديازا سبيرو [4.4]نونان -2،7-ديون
1,6-Di(4-hydroxyphenyl)-1,6-diazaspiro[4.4]nonane-2,7-dione,	1،6-ثنائي (4- هيدروكسي فينيل)-1،6-ديازا سبيرو [4.4]نونان -2،7-ديون
2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1,3-2H-dibenzotriazole,	2 - (2،4-ثنائي هيدروكسي فينيل)-1،3-2H-ثنائي بنزوترايازول
p-Diiodobenzene,	p-ثنائي يودوبنزين
p,p'-Diiododiphenyl sulfone,	p،p′-ثنائي فينيل سلفون
Diisocyanatodiphenyl methane,	ثنائي إيزوسياناتو ثنائي فينيل ميثان
Diisopropylamine,	ثنائي إيزوبروبيل أمين
Diisopropyl azodicarboxylate,	ثنائي إيزوبروبيل آزو ثنائي كربوكسيلات
m-Diisopropylbenzene,	m-ثنائي إيزوبروبيل بنزين
3,3'-Dimethoxybenzidine,	3،3′-ثنائي ميثوكسي بنزيدين

4-Di(2-methoxyethyl) aminobenzylidene malononitrile,	4-ثنائي (2-ميثوكسي - إيثيل) أمينو بنزيليدين مالونونتريل
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone,	2،2-ثنائي ميثوكسي -2-فينيل أسِتوفنون
Dimethylacetamide	ثنائي ميثيل أسيتاميد
Dimethylacetonitrile,	ثنائي ميثيل أسيتو نتريل
Dimethylacrylamide,	ثنائي ميثيل أكريل أميد
4-Dimethylaminopyridine,	4-ثنائي ميثيل أمينو پيريدين
3,3'-Dimethyl-l,1'-binaphthalene,	3،3′-ثنائي ميثيل -1،1′-بينفتالين
2,2'-Dimethyl-4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl,	2،2′-ثنائي ميثيل -4،4′-بيس (4- أمينو فينوكسي) بيفينيل
4-Dimethylbutylamine,	4-ثنائي ميثيل بوتيل أمين
N,N-Dimethylcarbamyl chloride,	N،N-ثنائي ميثيل كارباميل كلوريد
Dimethylchlorosilane,	ثنائي ميثيل كلوروسيلان
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethane,	3،3′-ثنائي ميثيل -4،4′-ثنائي أمينو ثنائي حلقي هكسيل ميثان
2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-3-butane,	2،5-ثنائي ميثيل -2،5-ثنائي(ترت-بوتيل بيروكسي) -3-بوتان
2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline,	2،9-ثنائي ميثيل -4،7-ثنائي فينيل -1،10-فنانترولين
N,N-Dimethylformamide,	N،N-ثنائي ميثيل فورماميد
4,4-Dimethyl-1,7-heptanediamine,	4،4-ثنائي ميثيل -1،7-هبتان ثنائي أمين
2,6-Dimethyl-4-heptanone oxime,	2،6-ثنائي ميثيل -4- هبتانون أوكسيم
1,3-Dimethylimidazolidinone,	1،3-ثنائي ميثيل إيميدازوليدينون
Dimethyl isophthalate,	ثنائي ميثيل إيزوفتالات
2,3-Dimethylmaleic anhydride,	أنهيدريد 2،3-ثنائي ميثيل ماليك
2,6-Dimethyl naphthalate,	2،5-ثنائي ميثيل نفتالين
Dimethyl-2,6-naphthalene dicarboxylate,	ثنائي ميثيل -2،6-نفتالين ثنائي كربوكسيلات
2,5-Dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)anisole,	2،5-ثنائي ميثيل -4-(بارا -نترو فينيل آزو) أنيسول
2,5-Dimethyl-4-(4'-nitrophenylazo)phenyl benzyl ether,	2،5-ثنائي ميثيل -4-(4′-نترو فينيل آزو) فينيل بنزيل إيثر
2,5-Dimethyl-4-(4'-nitrophenylazo)phenyl octyl ether,	2،5-ثنائي ميثيل -4-(4′-نترو فينيل آزو) فينيل أوكتيل إيثر

2,4-Dimethyl-3-pentanone oxime,	2،4-ثنائي ميثيل -3-بنتانون أوكسيم
2,6-Dimethylphenol,	2،6-ثنائي ميثيل فينول
Dimethyl phthalate,	ثنائي ميثيل فتالات
2,2-Dimethyl-1,3-propanediol,	2،2-ثنائي ميثيل -1،3-بروبان ديول
2-(5,5-Dimethyl-3-styryl-cyclohex-2-enylidene)-malononitrile,	2-(5،5-ثنائي ميثيل -3-ستيريل -حلقي هكس -2-إنيليدين)-مالونونتريل
Dimethyl sulfoxide,	سلفوكسيد ثنائي ميثيل
Dimethyl terephthalate,	تِرِفْتالات ثنائي ميثيل
3,5-Dimethyl-1,2,4-triazole,	3،5-ثنائي ميثيل -1،2،4-تريازول
3,6-Dimethyl-9-vinylcarbazole,	3،6-ثنائي الميثيل -9-ڤينيل كاربازول
3,6-Dinitro-9-vinylcarbazole,	3،6-ثنائي نترو -9-ڤينيل كاربازول
9,9-Dioctylfluorene,	9،9-ثنائي أوكتيل فلورين
1,6-Dioxaspiro[4.4]nonane-2,7-dione,	1،6-ثنائي أوكساسبيرو [4.4]نونان -2،7-ديون
1,4-Diphenoxybenzene,	1،4-ثنائي فينوكسي بنزين
2,6-Diphenoxybenzonitrile,	2،6-ثنائي فينوكسي بنزونتريل
4,4'-Diphenoxybenzophenone,	4،4′-ثنائي فينوكسي بنزوفينون
N,N '-(4,4'-Diphenyleneethylene)bis(4-phenylethynylphthalimide),	N،N′-(4،4′-ثنائي فينيلين إيثيلين)بيس (4-فينيل إيثينيل فتال إيميد)
4,4'-Diphenyl ether dicarboxylic acid,	حمض 4،4′-ثنائي فينيل إيثر ثنائي كربوكسيليك
9,10-Diphenylethynylanthracene,	9،10-ثنائي فينيل إثينيل أنتراسين
N,N-Diphenylformamide,	N،N-ثنائي فينيل فورم أميد
Diphenylguanidine,	ثنائي فينيل غوانيدين
Diphenyl methyl phosphate,	فوسفات ثنائي الفينيل والميثيل
2,6-Diphenylphenol,	2،6-ثنائي فينيل فينول
N,N '-Diphenyl-1,4-phenylenediamine,	N،N′-ثنائي فينيل -1،4-فينيلين ثنائي أمين
2,2-Diphenyl-1-picryl-hydrazyl,	2،2-ثنائي فينيل -1-بيكريل - هيدرازيل
N,N-Diphenyl-7-(2-(4-pyridinyl)-ethenyl)-9,9-di-n-decyl-9H-fluorene-2-amine,	N،N-ثنائي فينيل -7-(2-(4-بيريدينيل)- إيثينيل -9،9-ثنائي -نظامي -ديسيل -9H-فلورين -2- أمين
4,4'-Diphenyl sulfone,	4،4′-ثنائي فينيل سلفون
3,6-Diphenyl-vinylcarbazole,	3،6-ثنائي فينيل -ڤينيل كاربازول

4,7-Diselenophen-2'-yl-2,1,3-benzoselenadiazole,	4،7-ثنائي سيلينوفِن -2′- إيل -2،1،3- بنزوسيلينا ديازول
4,7-Diselenophen-2'-yl-2,1,3-benzothiadiazole,	4،7-ثنائي سيلينوفِن -2′- إيل -2،1،3- بنزو ثياديازول
Disperse Red 1,	المُشتّت الأحمر 1 (حامل لوني)
3,3'-Disulfonate-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone,	3،3′-ثنائي سلفونات -4،4′-ثنائي كلورو ثنائي فينيل سلفون
4,7-Di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole,	4،7-ثنائي -2-ثينيل -2،1،3-بنزو ثياديازول
Dodeca-fluoro[2.2]paracyclophane,	اثناعشري فلورو[2.2]بارا سيكوفان
Durene,	ديورين
Dysprosium fulleride,	داي سبروزيوم فولريد
Enantholactam,	إينانثولاكتام– هيبتولاكتام
Epibromohydrin,	إيبيروموهيدرين
Epichlorohydrin,	إيبكلوروهيدرين
9-(2,3-Epoxypropyl)carbazole,	9-(2،3- إيوكسي بروبيل)كاربازول
Ethyl acetate,	أستات الإيثيل
Ethyl-2-bromo-2-methylpropionate,	إيثيل -2-برومو -2-ميثيل بروبيونات
N-Ethylcarbazole,	N- إيثيل كاربازول
9-Ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde,	9- إيثيل -3-كاربازول -كربوكس ألدهيد
N-Ethylcarbazole-3,6-dicarboxylic acid,	حمض N- إيثيل كاربازول -3،6-ثنائي كربوكسيليك
Ethylene carbonate,	كربونات الإيثيلين
Ethylene chlorohydrin,	كلوروهيدرين الإيثيلين– إيثيلين كلوروهيدرين
Ethylenediamine tetraacetic acid,	الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخل
Ethylene dibenzoate,	ثنائي بنزوات الإيثيلين
Ethylene dinaphthoate,	ثنائي نفتاوات الإيثيلين
Ethylene glycol,	إيثيلين غليكول
Ethylene glycol mono methyl ether,	إيثيلين غليكول وحيد ميثيل إيثر
Ethylene propylene diene monomer,	مونومير إيثيلين بروبيلين ديين
1-(2-Ethylhexyloxy)-2,5-dimethyl-4-(4-nitrophenylazo)benzene,	1-(2- إيثيل هكسيل أوكسي)-2،5-ثنائي ميثيل -4-(4-نترو فينيل آزو)بنزن
1-(2'-Ethylhexyloxy)-2,5-dimethyl-4-(4'-nitrophenylazo)benzene,	1-(2′- إيثيل هكسيل أوكسي)-2،5-ثنائي ميثيل -4-(4′-نترو فينيل آزو)بنزن

Ethyl mercaptan,	إيثيل ميركابتان
Ethyl methacrylate,	إيثيل ميتاكريلات–ميتاكريلات الإيثيل
4-Ethyl[2.2]paracylophane,	4- إيثيل [2.2] بارا سيلوفان
2-Ethyltetramethylenediamine,	2- إيثيل رباعي ميثيلين ثنائي أمين
N-Ethyl-3-vinylcarbazole,	N- إيثيل -3- ڤينيل كاربازول
Ethynylaniline,	إيثينيل الأنيلين
3-Ethynylphenol,	3- إيثينيل فينول
9-Fluorenone,	9-فلورينون
4-Fluorobenzenesulfinate,	4-فلورو بنزين سلفينات
2-Fluorobenzonitrile,	2-فلورو بنزونتريل
4-Fluoro-4'-hydroxydiphenyl sulfone,	4-فلورو -4′- هيدروكسي ثنائي فينيل سلفون
5-[(4-Fluorophenyl)sulfonyl]-2-fluorobenzoic acid,	حمض 5-[(4-فلوروفينيل)سلفونيل]-2-فلورو بنزويك
(Fluorophenyl)(trifluorophenyl) sulfone,	(فلورو فينيل)-(ثلاثي فلورو فينيل)سلفون
2-Formyl-6-naphthoic acid,	حمض 2-فورميل -6- نفتاويك
Fumaric acid,	حمض الفوماريك
Fumaroyl chloride,	كلوريد الفومارويل
Germanium oxide,	أوكسيد الجرمانيوم
Glycidyl acrylate,	أكريلات الغليسيديل– غليسيديل أكريلات
N-Glycidylcarbazole,	N- غليسيديل كاربازول
Glycidyl methacrylate,	ميتاكريلات الغليسيديل
γ -Glycidylpropylmethoxysilane,	γ- غليسيديل بروبيل ميثوكسي سيلان
Glycidyl tosylate,	توسيلات الغليسيديل
Heteropolyacid,	الحموض المتعددة المغايرة
1-Hexadecylamine,	1- هكسادسيل أمين
2-Hexadecyloxy-5-methoxybenzene-1,4bis-(4-dimethylaminophenylene vinylene),	2- هكساديسيل أوكسي -5- ميثوكسي بنزين -1،4- بيس -(4- ثنائي ميثيل أمينو فينيلين ڤينيلين)
1,5-Hexadiene,	1،5- هكسادين
4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphenol,	4،4′-(سداسي فلوروإيزوبروبيليدين) ثنائي فينول
4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)-diphenyl,	4،4′-(سداسي فلوروإيزوبروبيليدين) ثنائي فينيل

4,4'-Hexafluoroisopropylidene diphthalic dianhydride,	4،4′-سداسي فلوروإيزوبروبيليدين ثنائي فتاليك ثنائي أنهيدريد
Hexahydroxytriphenylene,	سداسي هيدروكسي ثلاثي فينيلين
N,N '-Hexamethylenebis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamide),	N،N′-سداسي ميثيلين بيس (3،5-ثنائي -ترت -بوتيل -4- هيدروكسي هيدروسيناميد
Hexamethylenediamine,	سداسي ميثيلين ثنائي الأمين
Hexamethylphosphoramide,	سداسي ميثيل فوسفورأميد
1,6-Hexane diisocyanate,	1،6- هكسان ثنائي إيزوسيانات
m-Hexaphenyl ether,	m- هكزا فينيل إيثر
4-(4-(Hexyloxy)phenyl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole,	4-(4-(هكسيل أوكسي)فينيل)-3،5-ثنائي فينيل)-4H-1،2،4- تريازول
High impact poly(styrene),	بولي(ستيرين) عالي المقاومة للصدم
R-Hirudin,	R- هيرودين
Hydrazine	هيدرازين
Hydrazine sulfate,	كبريتات الهيدرازين– سلفات الهيدرازين
Hydrogen fluoride,	فلوريد الهيدروجين
Hydrogen sulfide,	سلفيد الهيدروجين– كبريتيد الهيدروجين
6-Hydroperoxy-6-hexanelactam,	6- هيدروبروكسي -6- هكسان لاكتام
Hydroquinone,	هيدروكينون
2-(2-Hydroxy-7-acryloyloxynaphthyl)-2H-benzotriazole,	2-(2- هيدروكسي -7- أكريلويل أوكسي نفتاليل)-2H- بنزوتريازول
2-[2-Hydroxy-4-alkoxy-(2-oxypropyl methacrylate)phenyl]2H-4-methoxybenzotriazole,	2-[2- هيدروكسي -4- ألكوكسي -(2- أوكسي بروبيل ميتاكريلات)فينيل]2H-4-ميثوكسي بنزوتريازول
Hydroxyapatite,	هيدروكسي آباتيت
p-Hydroxy benzaldehyde,	بارا - هيدروكسي بنزألدهيد
4-Hydroxybenzoic acid,	حمض 4- هيدروكسي بنزويك
3-Hydroxy-1,2,3-benzotriazin-4-one,	3- هيدروكسي -1،2،3-بنزوتريازين -4- أون
1-Hydroxybenzotriazole,	1- هيدروكسي بنزوتريازول
6-Hydroxy[1,3-bis-(4-hydroxyphenylsulfonyl]benzene,	6- هيدروكسي [1،3-بيس -(4- هيدروكسي فينيل سلفونيل]بنزين

7-Hydroxy-5-carboxymethyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine,	7- هيدروكسي -5- كربوكسي ميثيل -1،2،4- تريازولو [1,5-a]بيريميدين
4-Hydroxycinnamic acid,	حمض 4- هيدروكسي سيناميك
1-Hydroxycyclohexyl-phenyl-ketone,	1- هيدروكسي حلقي هكسيل -فينيل -كيتون
2-Hydroxyethyl acrylate,	2- هيدروكسي إيثيل أكريلات
2-Hydroxyethyl methacrylate,	2- هيدروكسي إيثيل ميتاكريلات
(β -Hydroxyethyl)naphthalate,	(β- هيدروكسي إيثيل)نفتالات
N-Hydroxymethylmethacrylamide,	N- هيدروكسي ميثيل ميتاكريل أميد
2-Hydroxy-6-naphthoic acid,	حمض 2- هيدروكسي -6-نفتويك
6-Hydroxy-2-naphthoic acid,	حمض 6- هيدروكسي -2-نفتويك
4'-Hydroxy phenyl-4-hydroxybenzoate,	4′– هيدروكسي فينيل -4- هيدروكسي بنزوات
4,4'-[1-[4-[1-(4-Hydroxyphenyl)-1-methylethyl]phenyl]ethylidene],	4،4′-[1-[4-[1-(4- هيدروكسي فينيل)-1-ميثيل إيثيل]فينيل]إيثيليدين]
2-(4-Hydroxyphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole,	2-(4- هيدروكسي فينيل)-5-فينيل -1،3،4- أوكساديازول
4-(4-Hydroxyphenyl)-1(2H)-phthalazinone,	4-(4- هيدروكسي فينيل)-1(2H)-فتالازينون
9-(3-Hydroxypropyl)carbazole,	9-(3- هيدروكسي بروبيل) كاربازول
N-Hydroxypyridine-2-thione,	N- هيدروكسي بيريدين -2-ثيون
Hypochlorous acid,	حمض تحت الكلور– حمض الهيبوكلوري
2-Imidazolidinone,	2- إيميدازوليدينون
Indium tin oxide,	أوكسيد الإنديوم والقصدير
Isophorone diamine,	إيزوفورون ثنائي الأمين
Isophthalic acid,	حمض الإيزوفتاليك
Isophthalonitrile,	إيزوفتالونتريل
Isophthaloyl bislaurocaprolactam,	إيزوفتالويل بيس لوروكابرولاكتام
Isophthaloyl chloride,	كلوريد إيزوفتالويل
4,4'-Isopropylidene diphenyl,	4،4′- إيزوبروبيليدين ثنائي فينيل
Laurolactam,	لورولاكتام
Liquid crystal polymer,	بوليمير البلورات السائلة
Lithium hydroxide,	هيدروكسيد الليثيوم
Lithium naphthalene,	نفتالين الليثيوم

Lithocholic acid,	حمض ليثوكوليك
Magnesia,	الماغنيزيا
Magnesium acetate tetrahydrate,	أسِتات المغنزيوم رباعي هيدرات
Maleic anhydride,	أنهيدريد الماليك
Malonic acid diethyl ester,	مالونات ثنائي الإيثيل– إستر حمض المالونيك ثنائي الإيثيل
Manganese acetate,	خلات المنغنيز– أستات المنغنيز
Melamine cyanurate,	سيانورات الميلامين
2-Mercaptoethanol,	2-ميركابتوإيثانول
3-Mercaptopropionic acid,	حمض 3-ميركابتوبروبيونيك
3-Mercaptopropyltrimethoxysilane,	3-ميركابتوبروبيل ثلاثي ميثوكسي سيلان
Methacrylamide,	ميتاكريل أميد
Methacrylic acid,	حمض الميتاكريليك
Methacrylic acid 6-[3-(2-cyano-2-(4-nitrophenyl)-vinyl)-carbazol-9-yl]hexyl ester,	إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-(2-سيانو -2-(4-نتروفينيل)-ڤينيل)-كاربازول -9- إيل] هكسيل
Methacrylic acid 6-[3-(diphenyl-hydrazonomethyl)-carbazol-9-yl]hexyl ester,	إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-(ثنائي فينيل - هيدرازونوميتيل)-كاربازول -9- إيل]هكسيل
Methacrylic acid 6-[3-[2-(4-nitrophenyl)-vinyl]-carbazol-9-yl]hexyl ester,	إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-[2-(4-نتروفينيل)-ڤينيل]-كاربازول -9- إيل]هكسيل
Methacrylic anhydride,	أنهيدريد الميتاكريليك
N-Methacryloxypropyl carbazole,	N-ميتاكريل أوكسي بروبيل كاربازول
N-Methacryloxypropyl-3-(p-nitrophenyl)azo carbazole,	N-ميتاكريل أوكسي بروبيل -3-(بارا - نترو فينيل) آزو كاربازول
Methacryloyl chloride,	كلوريد ميتاكريلويل
Methanesulfonic acid,	حمض ميثان سُلفونيك
4-(5-Methoxy-2H-benzotriazole-2-yl)resorcinol,	4-(5-ميثوكسي -2H-بنزوتريازول -2- إيل) ريزورسينول
2-Methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzene-1,4-diacetonitrile,	2-ميثوكسي -5- (3'،7'-ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي) بنزين -1،4-ثنائي أسيتونتريل
p-(Methoxymethyl)benzyl chloride,	p-(ميثوكسي ميثيل) بنزيل كلوريد
1-Methoxynaphthalene,	1-ميثوكسي نفتالين
p-Methoxyphenol,	p-ميثوكسي فينول

4-Methoxyphenyl-4-allyloxy benzoate,	4-ميثوكسي فينيل -4-أليل أوكسي بنزوات
Methoxyphenylisocyanate,	ميثوكسي فينيل إيزوسيانات
4-Methoxyphenylsulfonyl chloride,	4-ميثوكسي فينيل سلفونيل كلوريد
Methyl-(4-anilino-phenyl) sulfide,	ميثيل-(4- أنيلينوفينيل)سلفيد
N-(α -Methylbenzyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine,	N-(α-ميثيل بنزيل أوكسي)-2،2،6،6-رباعي ميثيل بيبيريدين
p-Methylbenzyltrimethylammonium hydroxide,	هيدروكسيد p-ميثيل بنزيل ثلاثي ميثيل أمونيوم
2-Methyl-1-butanol,	2-ميثيل -1-بوتانول
Methyl-tert-butyl ether,	إيثرميثيل-ترت-بوتيل
Methyl chloromethyl ether,	إيثر ميثيل كلوروميثيل
2-Methyl-1,5-diaminopentane,	2-ميثيل -1،5-ثنائي أمينو بنتان
Methylene chloride,	كلوريد الميثيلين
2-Methyleneglutaric dinitrile,	2-ميثيلين غلوتاريك ثنائي نتريل
Methyl ethyl ketone,	ميثيل إيثيل كيتون
Methyl isobutyl ketone,	ميثيل إيزوبوتيل كيتون
Methyl mercaptan,	ميثيل ميركابتان
Methyl methacrylate,	ميتاكريلات الميثيل
α -Methylnadic anhydride,	أنهيدريد α-ميثيل ناديك
4-(α -Methylnadimido)-benzoic acid,	حمض 4-(α-ميثيل ناديميدو)-بنزويك
2-Methyl-5-nitroaniline,	2-ميثيل -5-نتروأنيلين
2-Methylpentamethylenediamine,	2-ميثيل خماسي ميثيلين ثنائي أمين
N-Methyl-4-picolinium hexafluorophosphate,	N-ميثيل -4-بيكولينيوم سداسي فلوروفوسفات
Methylpiperidine,	ميثيل البيبيريدين
4-Methyl-pyrazolo[3.4-b]quinoline,	4-ميثيل - بيرازولو [3.4-b]كينولين
N-Methyl-2-pyrrolidone,	N-ميثيل -2-بيروليدون
N-(4-Methylsulfinyl)phenylene-N '-phenyl-1,4-phenylenediamine,	N- (4-ميثيل سُلفينيل)فينيلين -N′- فينيل -1،4-فينيلين ثنائي الأمين
4-Methylsulfoxy-diphenylamine,	4-ميثيل سلفوكسي -ثنائي فينيل أمين
Methyltri-*n*-octylammonium chloride,	كلوريد ميثيل ثلاثي -n-أوكتيل الأمونيوم كلوريد ميثيل ثلاثي -نظامي - أوكتيل الأمونيوم
Molybdenum disulfide,	ثنائي سلفيد الموليبدينيوم

Monoethanolamine,	أحادي إيثانول أمين
Monomethyl-2,6-naphthalene dicarboxylate,	أحادي ميثيل -2،6-نفتالين ثنائي كربوكسيلات
Montmorillonite,	مونْموريونيت (نوع من الصلصال، نسبة إلى مدينة مونْموريون الفرنسية
Morpholine,	مورفولين
Nadic anhydride,	أنهيدريد ناديك
p-Nadimidochlorobenzene,	p-ناديميدو كلورو بنزين
1-Naphthaldehyde,	1-نفتالدهيد
2,6-Naphthalenedicarboxylic acid,	حمض 2،6-نفتالين ثنائي كربوكسيليك
1,5-Naphthalenediol,	1،5-نفتالين ديول
Naphthalocyanine,	نفتالوسيانين
2-Naphthoic acid,	حمض 2-نفتاويك
1,2-Naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonyl chloride,	كلوريد 1،2-نفتوكينون -2-ديازيدو -5-سلفونيل
2-α -Naphthyl-5-(4-vinylphenyl)-1,3,4-oxadiazole,	2-α-نفتيل -5-(4-ڤينيل فينيل)-1،3،4-أوكساديازول
Neopentyldiamine,	نيوبنتيل ثنائي أمين
3-Nitroaniline,	3-نترو أنيلين
Nitrogen dioxide,	ثنائي أكسيد الآزوت
3-Nitromesidine,	3-نترو ميزيدين
4-(4-Nitrophenyl-diazenyl) phenyl-1,3-diamine,	4-(4-نترو فينيل -ديازنيل)فينيل -1،3-ثنائي أمين
N-(4-Nitrophenyl)-1-prolinol,	N-(4-نترو فينيل)-1-برولينول
Octadecylacrylate,	أكريلات أوكتاديسيل
1,1,2,2,9,9,10,10-Octafluoro[2.2]paracyclophane,	1،1،2،2،9،9،10،10-ثُماني فلورو [2.2]پارا سيكلوفان
Octafluoro[2.2]paracyclophane,	ثُماني فلورو [2.2]پارا سيكلوفان
2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoropropyl methacrylate,	2،2،3،3،4،4،5،5-ثماني فلوروبروبيل ميتاكريلات
1,3,4-Oxadiazole,	1،3،4-أوكساديازول
Oxalic acid,	حمض الأوكساليك
Oxaloyl chloride,	كلوريد الأوكسالويل
4-Oxoheptanedioic acid,	حمض 4-أوكسوهيبتان ثنائي أويك

4,4'-Oxybis-(benzenesulfonylhydrazide),	4،4′- أوكسي بيس-(بنزين سلفونيل هيدرازيد)
Oxy-bis(N-(4-phenylene)-trimellitic imide),	أوكسي -بيس (N-(4-فينيلين)- ثلاثي ميليتيك إيميد)
3,4'-Oxydianiline,	3،4′- أوكسي ثنائي أنيلين
4,4'-Oxydianiline,	4،4′- أوكسي ثنائي أنيلين
2,2'-(Oxydi-4,1-phenylene)bis[5-(4-fluorophenyl)-1,3,4-oxadiazole],	2،2′-(أوكسي ثنائي -1،4- فينيلين) بيس [5-(4- فلوروفينيل)-1،3،4- أوكساديازول]
3,3',4,4'-Oxydiphthalic anhydride,	أنهيدريد 3،3′،4،4′- أوكسي ثنائي فتاليك
N-Oxypyridine-2-thione,	N- أوكسي بيريدين -2-ثيون
Ozone,	أوزون
Palladium acetate,	أستات البالاديوم
Palladium(II)-hexafluoroacetylacetonate,	بالاديوم (II)-سداسي فلورو أستيل أستونات
Papain,	بابين
Pentachlorobenzonitrile,	خماسي كلوروبنزونتريل
Pentaerythrityl-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate],	بنتا إريثريتول تتراكيس [3-(3،5-ثنائي-ترت-بوتيل -4- هيدروكسي فينيل) بروبيونات]
Pentafluorobenzonitrile,	خماسي فلوروبنزونتريل
Pentafluorophenyl sulfone,	خماسي فلوروفينيل سلفون
Perchloric acid,	حمض البركلوريك –حمض فوق الكلور
Perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin,	راتنج بوليمير مشترك إيثر برفلورو ألكيل ڤينيل
Perfluorooctyl methacrylate,	پرفلوروأوكتيل ميتاكريلات
Perlenetetracarboxylic-bis-benzimidazole,	بيريلين رباعي كربوكسيليك–بيس–بنزْإيميدازول
Perylene,	بِريلين
Phenol,	فينول
Phenolphthalein,	فينول فتالين
Phenolsulfonic acid,	حمض فينول السلفونيك
p-Phenoxybenzenesulfonyl chloride,	كلوريد p-فينوكسي بنزين السلفونيل
4-Phenoxybenzophenone,	4- فينوكسي بنزو فينون
p-Phenoxybenzoyl chloride,	كلوريد p-فينوكسي بنزويل
Phenoxyethylacrylate,	فينوكسي إيثيل أكريلات
4-(4-Phenoxyphenoxy)benzophenone,	4-(4-فينوكسي فينوكسي) بنزو فينون

p-Phenoxyphenoxybenzoyl chloride,	كلوريد p-فينوكسي فينوكسي بنزويل
N-[4-(3-Phenoxy)-4'-phenylethynylbenzophenone]4'-phenylethynylphthalimide,	N-[4-(3-فينوكسي)-4′-فينيل إيثينيل بنزو فينون] 4′-فينيل إيثينيل فتاليميد
N,N '-[2,2-(4-Phenoxyphenyl) hexafluoroisopropylidene]bis-(4-phenylethynyl phthalimide),	N،N′-[2،2-(4-فينوكسي فينيل)سداسي فلورو إيزو بروبيليدين]بيس -(4-فينيلين إيثينيل فتاليميد)
4-Phenoxyphenyl sulfone,	4-فينوكسي فينيل سلفون
4-Phenoxy-2,3,5,6-tetrafluorobenzonitrile,	4-فينوكسي -2،3،5،6-رباعي فلوروبنزونتريل
Phenyl benzoate,	بنزوات الفينيل
1-Phenyldecane,	1-فينيل ديكان
N-Phenyl-4,5-dichlorophthalimide,	N-فينيل -4،5-ثنائي كلوروفتالْ إيميد
3,3'-(m-Phenylenebis(oxy))dianiline,	3،3′-(m-فينيلين بيس(أوكسي)) ثنائي الأنيلين
N,N '-(1,3-Phenylene)bis(4-phenylethynylphthalimide,	N،N′-(1،3-فينيلين)بيس (4-فينيلين إيثينيل فتاليميد)
N,N '-(1,4-Phenylene)bis(4-phenylethynylphthalimide,	N،N′-(1،4-فينيلين)بيس (4-فينيلين إيثينيل فتاليميد)
1,3-Phenylenediamine,	1،3-فينيلين ثنائي الأمين
1,4-Phenylenediamine,	1،4-فينيلين ثنائي الأمين
m-Phenylenediamine,	m-فينيلين ثنائي الأمين
p-Phenylenediamine,	p-فينيلين ثنائي الأمين
4,4'-(p-Phenylenedi-1,2-ethenediyl)-diphenol,	4،4′-(p-فينيلين -ثنائي -1،2-إيثين دي إيل)-ثنائي فينول
4,4'-(m-Phenylenedioxy)-bis-(benzenesulfonyl chloride),	4،4′-(m-فينيلين ثنائي أوكسي)-بيس (-بنزين سلفونيل كلوريد)
p-Phenylene oxadiazole,	p-فينيلين أوكساديازول
p-Phenylene-5,5'-tetrazole,	p-فينيلين -5،5′-تترازول
p-Phenylene vinylene,	p-فينيلين ڤينيلين
4-(Phenylethynyl)-1,2-benzenedicarboxylic acid anhydride,	أنهيدريد حمض 4-(فينيل إيثينيل)-1،2-بنزين ثنائي كربوكسيليك
4-(1-Phenylethynyl)1,8-naphthalic anhydride,	أنهيدريد 4-(1-فينيل إيثينيل)-1،8-نفتاليك
4-(Phenylethynyl)phenol,	4-(فينيل إيثينيل)فينول
Phenylhydroquinone,	فينيل هيدروكينون

N-Phenylmaleimide,	N-فينيل مالإيميد
3-Phenyl-7-methacryloyloxyethoxy-1-methyl-1H-pyrazolo[3,4-b]-quinoline,	3-فينيل -7-ميتاكريل أوكسي إثوكسي -1-ميثيل -H1-بيرازولو [3،4-b] كينولين
3-(5-Phenylpentyl)-4-methylbenzyl chloride,	3-(5-فينيل بنتيل)-4-ميثيل كلور البنزيل
p-Phenylphenol,	p-فينيل فينول أو بارا -فينيل فينول
2-Phenyl-5-4-[(4-vinylphenyl)methoxy]phenyl-1,3,4-oxadiazole,	2-فينيل -5-4-[(4-ڤينيل فينيل)-ميثوكسي] فينيل -1،3،4- أوكساديازول
Phosphomolybdic acid,	حمض الفوسفوموليبديك
Phosphorus pentoxide,	خماسي أوكسيد الفوسفور
o-Phthalic acid,	حمض أورتوفتاليك
Phthalic anhydride,	بلا ماء حمض الفتاليك – أنهيدريد فتاليك
Phthalocyanine,	فتالوسيانين
β -Picoline,	β-بيكولين
Poly(acenaphthylene),	بولي (أسِنَفْتيلين)
Poly(acetylene),	بولي (أستيلين)
Poly(acrylic acid),	بولي (حمض الأكريليك)
Poly(acrylonitrile),	بولي (أكريلونتريل)
Poly(amide),	بولي (أميد)
Poly(amide imide),	بولي (أميد إيميد)
Poly(5-amino-1-vinyltetrazole),	بولي (5- أمينو -1-ڤينيل تترازول)
Poly(amino-p-xylylene),	بولي(أمينو -p-كزيليلين)
Poly(aniline),	بولي(أنيلين)
Poly(arylene ether nitrile),	بولي(آريلين إيثر نتريل)
Poly(arylene ether sulfide),	بولي(آريلين إيثر سلفيد)
Poly(arylene ether sulfone),	بولي(آريلين إيثر سلفون)
Poly(arylene sulfide),	بولي(سلفيد الآريلين)
Poly(arylene thioether ketone),	بولي(آريلين ثيوإيثر كيتون)
Poly(benzimidazole),	بوليبنزيميدازول
Polybenzimidazole,	بولي (بنزيميدازول)

Poly(3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride-3,5-diamino-1,2,4-triazole),	بولي (3،3′،4،4′-بنزوفينون رباعي كربوكسيليك ثنائي أنهيدريد -3،5-ثنائي أمينو -1،2،4-تريازول)
Poly[3,6-bis-(3,7-dimethyloctyloxy)-9,9-spirobifluorenyl-2,7-vinylene],	بولي [3،6-بيس -(3،7-ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)-9،9-سبيروبيفلورينيل -2،7-ڤينيلين]
Poly(bis-1,2,4-triazole),	بولي (بيس -1،2،4-تريازول)
Poly(1,4-butylene sebacate),	بولي (1،4-بوتيلين سيباكات)
Poly(butylene terephthalate),	بولي(ترِفتالات البوتيلين)
Poly-γ-carbazolylethylglutamate,	بولي -γ-كاربازوليل إيثيل غلوتامات
Poly[2-(carbazol-9-yl)-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene],	بولي [2-(كاربازول -9- إيل)-5-(2- إيثيل هكسيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين]*
Poly[2-(carbazol-9-yl)-1,4-phenylene vinylene],	بولي [2-(كاربازول -9- إيل)-1،4-فينيلين ڤينيلين]
Poly(carbonate),	بولي(كربونات)
Poly(chloro-p-xylylene),	بولي (كلورو -p-كزيليلين)
Poly(cyclohexylenedimethanol terephthalate),	بولي(ترِفتالات ثنائي ميثانول حلقي الهكسيلين)
Poly(dibromostyrene),	بولي (ثنائي برومو ستيرين)
Poly(dichloro-p-xylylene),	بولي (ثنائي كلورو -p-كزيليلين)
Poly(9,9-dihexylfluorene),	بولي (9،9-ثنائي هكسيل فلورين)
Poly(9,9'-dihexylfluorene-2,7-divinylene-m-phenylene vinylene-stat-p-phenylene vinylene),	بولي (9،9′-ثنائي هكسيل فلورين -2،7-ثنائي ڤينيلين -m-فينيلين ڤينيلين - stat -p-فينيلين ڤينيلين)
Poly(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene vinylene),	بولي (2،5-ثنائي ميثوكسي -1،4-فينيلين ڤينيلين)
Poly(2-(N,N-dimethylamino) phenylene vinylene),	بولي (2-(N،N-ثنائي ميثيل أمينو)فينيلين ڤينيلين)
Poly(2-dimethyloctylsilyl)-phenylene vinylene,	بولي (2-ثنائي ميثيل أوكتيل سيليل)-فينيلين ڤينيلين
Poly(9,9-dioctylfluorene),	بولي (9،9-ثنائي أوكتيل فلورين)
Poly(9,9-dioctylfluorene-co-fluorenone),	بولي (9،9-ثنائي أوكتيل فلورين -مشترك -فلورينون)
Poly(4,4'-diphenyl ether-1,3,4-oxadiazole),	بولي (4،4′-ثنائي فينيل إيثر -1،3،4-أوكساديازول)
Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide),	بولي (2،6-ثنائي فينيل -1،4-أوكسيد الفينيلين)

Poly(2,6-diphenyl-1-4-phenylene oxide),	بولي (2،6-ثنائي فينيل -1-4-أوكسيد الفينيلين)
Poly(dithiathianthrene),	بولي(ثنائي ثيا ثيانثرين)
Poly(2-dodecyl-p-phenylene),	بولي (2-دوديسيل -بارا -فينيلين)
Poly(N-epoxypropyl)carbazole,	بولي ((N- إبوكسي بروبيل)كاربازول)
Poly(ether ether ketone),	بولي(إيثر إيثر كيتون)
Poly(ether imide),	بولي(إيثر إيميد)
Poly(ether ketone),	بولي(إيثر كيتون)
Poly(ether nitrile),	بولي(إيثر نتريل)
Poly(ethersulfone),	بولي(إيثر سلفون)
Poly(ethylene-1,4-cyclohexanedimethylene arylate),	بولي(إيثيلين -1،4-حلقي هكسان ثنائي ميثيلين أريلات)
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene),	بولي (3،4- إيثيلين ثنائي أوكسي ثيوفين)
Poly(ethylene glycol),	بولي(إيثيلين غليكول)
Poly(ethylene glycol diacrylate),	بولي(إيثيلين غليكول ثنائي أكريلات)
Poly(ethylene naphthalate),	بولي(نفتالات الإيثيلين)
Poly(ethylene oxide),	بولي(أوكسيد الإيثيلين)
Poly(ethylene terephthalate),	بولي(ترِفْثالات الإيثيلين)
Poly(N-ethyl-3-vinylcarbazole),	بولي (N- إيثيل -3-ڤينيل كاربازول)
Poly(furfuryl alcohol),	بولي(كحول فورفوريل)
Poly(1-hexyl-3,4-dimethyl-3,5-pyrrolylene),	بولي (1- هكسيل -3،4-ثنائي ميثيل -3،5-بيروليلين)
Poly(3-hexylthiophene),	بولي(3- هكسيل ثيوفين)
Poly(imide),	بولي إيميد
Poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene),	بولي (2-ميثوكسي -5-(3'،7'-ثنائي ميثيل أوكتيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)
Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene),	بولي (2-ميثوكسي -5-(2′- إيثيل هكسيل أوكسي)-1،4-فينيلين ڤينيلين)
Poly(methyl-bis-(3-methoxyphenyl)-(4-propylphenyl)amine)siloxane,	بولي (ميثيل -بيس -(3-ميثوكسي فينيل)-(4-بروبيل فينيل) أمين)سيلوكسان
Poly(methyl methacrylate),	بولي(ميثيل ميتاكريلات)
Poly(2-methyl-5-vinyl)tetrazole,	بولي (2-ميثيل -5-ڤينيل) تترازول
Poly(1,5-naphthylene vinylene),	بولي (1،5-نفتالين ڤينيلين)

Poly(1,3,4-oxadiazole),	بولي (1،3،4- أوكساديازول)
Poly(1,3,4-oxadiazole-2,5-diyl-1,2-vinylene),	بولي (1،3،4- أوكساديازول -2،5- ثنائي إيل -1،2- ڤينيلين)
Poly(4,4'-oxydiphthalic anhydride-1,3-aminophenoxybenzene-8-azaadenine),	بولي (4،4′- أوكسي ثنائي فتاليك أنهيدريد -1،3- أمينو فينوكسي بنزين -8- أزآدينين)
Poly(oxyethylene),	بولي(أوكسي إيثيلين)
Poly(oxymethylene),	بولي(أوكسي ميثيلين)
Poly(pentylene terephthalate),	بولي(ترِفتالات البنتيلين)
Poly(phenazasiline),	بولي(فِنازاسيلين)
Poly(2(3)-(4-phenylbutyl)-1,4-phenyleneethylene),	بولي (2(3)-(4-فينيل بوتيل -1،4-فينيلين إيثيلين)
Poly(p-phenylene),	بولي(بارا–فينيلين)
Poly[1,4-phenylene-1,2-di(4-benzyloxyphenyl)vinylene],	بولي [1،4-فينيلين -1،2-ثنائي (4-بنزيل أوكسي فينيل)ڤينيلين]
Poly(phenylene ether),	بولي(إيثر الفينيلين)
Poly(1,4-phenylene ether sulfone),	بولي (1،4-فينيلين إيثر سلفون)
Poly(p-phenylene ethylene),	بولي (p-فينيلين إيثيلين)
Poly(1,4-phenylene ethynylene),	بولي (1،4-فينيلين إثينيلين)
Poly(p-phenylene ethynylene),	بولي (p-فينيلين إثينيلين)
Poly(m-phenylene isophthalamide),	بولي(m-فينيلين إيزوفتالْ أميد)
Poly(p-phenylene methylene),	بولي (p-فينيلين ميثيلين)
Poly(1,4-phenylene-methylsulfonium-1,4-phenyleneamine)methylsulfonate,	بولي(1،4-فينيلين-ميثيل سُلفونيوم -1،4-فينيلين أمين)ميثيل سُلفونات
Poly(p-phenylene-1,3,4-oxadiazole),	بولي (p-فينيلين -1،3،4- أوكساديازول)
Poly(phenylene oxide),	بولي(أوكسيد الفينيلين)
Poly(m-phenylene sulfide),	بولي (m-فينيلين سلفيد)
Poly(phenylene sulfide),	بولي (سلفيد الفينيلين)
Poly(1,4-phenylene sulfide-1,4-phenyleneamine),	بولي(1،4-فينيلين سلفيد -1،4-فينيلين أمين)
Poly(phenylene sulfide-phenyleneamine-phenyleneamine),	بولي(فينيلين سلفيد -فينيلين أمين -فينيلين أمين)
Poly(p-phenylene sulfoxide),	بولي (بارا -فينيلين سلفوكسيد)
Poly(p-phenylene terephthalamide),	بولي (p-فينيلين ترفتالاميد)
Poly(p-phenylene vinylene),	بولي (p-فينيلين ڤينيلين)

Poly(phosphoric acid),	پولي (حمض الفوسفور)
Poly(phthalamide),	پولي (فتالْ أميد)
Poly(propylene),	پولي (بروبلين)
Poly(1,3-propylene 2,6-naphthalate),	پولي (1،3-بروبيلين 2،6-نفتالات)
Poly(1,3-propylene terephthalate),	پولي (1،3-بروبيلين ترفتالات)
Poly(pyridopyrazine vinylene),	پولي (بيريدوبيرازين ڤينيلين)
Poly(p-pyridyl-vinylene),	پولي (p-بيريديل - ڤينيلين)
Poly(pyrrole),	پولي (بيرول)
Poly(styrene),	پولي (ستيرين)
Poly(tetrafluoroethylene),	پولي (رباعي فلوروالإيثيلين)
Poly(tetramethylene ether) glycol,	پولي (رباعي ميثيلين إيثر) غليكول
Poly(tetramethylene ether glycol terephthalate),	پولي (رباعي ميثيلين إيثر غليكول تِرِفتالات)
Poly(tetramethylene glycol),	پولي (رباعي ميثيلين غليكول)
Poly(p-thienyl vinylene),	پولي (بارا–ثِينِيل ڤينيلين)
Poly(1,2,4-triazole),	پولي (1،2،4-تريازول)
Poly(trimethylene terephthalate),	پولي (تِرِفْتالات ثلاثي الميثيلين)
Poly(urethane),	پولي (يوريثان)
Poly[1-(4-vinylbenzoyl)-5-amino-1,2,4-triazole],	پولي [1-(4-ڤينيل بنزويل)-5- أمينو -1،2،4- تريازول]
Poly[3-(4-vinylbenzoyl)-5-amino-1,2,4-triazole],	پولي [3-(4-ڤينيل بنزويل)-5- أمينو -1،2،4- تريازول]
Poly(vinyl butyral),	پولي(ڤينيل بوتيرال)
Poly(N-vinylcarbazole),	پولي (N-ڤينيل كاربازول)
Poly(vinyl chloride),	پولي (ڤينيل كلورايد)
Poly(vinylidene fluoride),	پولي (فلوريد الڤينيليدين)
Poly(1-vinylnaphthalene),	پولي (1-ڤينيل نفتالين)
Poly(3-vinyl-1,2,5-oxadiazole),	پولي (3-ڤينيل -1،2،5- أوكساديازول)
Poly(vinyl phenanthrene),	پولي (ڤينيل فينانثرين)
Poly(vinylphenol),	پولي (ڤينيل فينول)
Poly(vinyl pyrene),	پولي (ڤينيل بيرين)
Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone),	پولي (N-ڤينيل -2-بيروليدون)

Poly(1-vinyltetrazole),	بولي (1-ڤينيل تترازول)
Poly(5-vinyltetrazole),	بولي (5-ڤينيل تترازول)
Poly(3-vinyl-1,2,4-triazole),	بولي (3-ڤينيل -1،2،4-تريازول)
Poly(vinyltriazole),	بولي (ڤينيل تريازول)
Poly(p-xylene),	بولي (p-كزيلين)
Poly(p-xylylene),	بولي (p-كزيليلين)
Potassium tert-butoxide,	بوتاسيوم بوتوكسيد ثالثي
Potassium fluoride,	فلور البوتاسيوم–فلوريد البوتاسيوم
Potassium hexatitanate,	سداسي تيتانات البوتاسيوم
Potassium iodide,	يود البوتاسيوم–يوديد البوتاسيوم
Potassium octatitanate,	ثماني تيتانات البوتاسيوم
Potassium phthalimide,	فتالْ إيميد البوتاسيوم
1,3-Propanediol,	1،3-بروبان ديول
Propylene glycol monobutyl ether,	إيثر غليكول البروبيلين أحادي البوتيل
Pyrazoloquinoline,	بيرازولوكينولين– بيرازوكينولين
4-(1-Pyrenyl)butyl vinyl ether,	4-(1-بيرِنيل)بوتيل ڤينيل إيثر
Pyridine,	بيريدين
2-Pyridylamine,	2-بيريديل أمين
Pyromellitic acid,	حمض بيروميليتيك
Pyromellitic dianhydride,	ثنائي أنهيدريد بيروميليتيك
Quinacridone,	كيناكريدون
8-(Quinolinolate)-aluminum,	8-(كينولينولات)-الألمنيوم
p-Quinone,	بارا–كينون
Resorcinol,	ريزورسينول
Resorcinol diphosphate,	ثنائي فوسفات الريزورسينول
Rubrene,	الروبرين
3-(N-Salicyloyl)amino-1,2,4-triazole,	3-(N-ساليسيلويل) أمينو -1،2،4-تريازول
Sebacic acid,	حمض سيباسيك
Sebacyl chloride,	كلوريد سيباسيل
Silicone nitride,	نتريد السيليكون
Silicotungstic acid,	حمض السيليكوتنغستيك
Sodium acetate,	أستات الصوديوم

Sodium antimonate,	أنتيمونات الصوديوم
Sodium azide,	أزيد الصوديوم
Sodium benzoate,	بنزوات الصوديوم
Sodium bicarbonate,	بيكربونات الصوديوم
Sodium borohydride,	بوروهيدريد الصوديوم
Sodium chlorate,	كلورات الصوديوم
Sodium hydride,	هيدريد الصوديوم
Sodium hydrogen sulfide,	سلفيد هيدروجين صوديوم
Sodium oxalate,	أوكزالات الصوديوم
Sodium saccharinate,	ساكارينات الصوديوم
Sodium sulfide,	كبريتيد الصوديوم، سلفيد الصوديوم
Stearic acid,	حمض الستياريك
Stearyl alcohol,	كحول ستياريل
Styrene acrylonitrile copolymer,	بوليمير مشترك ستيرين أكريلونتريل
Styrene buadiene styrene block copolymer,	بوليمير مشترك كتلي التعاقب ستيرين بوتاديئين ستيرين
Styrene/glycidyl methacrylate,	ستيرين\غليسيديل ميتاكريلات
Suberic acid,	حمض السوبيريك– حمض أوكتان ثنائي أويك
Succinamic acid,	حمض السوكسيناميك
o-Sulfobenzoic acid,	حمض o-سُلفوبنزويك
Sulfonated poly(ether ether ketone),	بولي(إيثر إيثر كيتون) المسلفَن
3,3'-Sulfonyl bis-(6-fluorobenzene sulfonic acid) disodium salt,	ملح 3،3′-سلفونيل بيس -(حمض 6-فلورو بنزين سلفونيك) ثنائي الصوديوم
3,3'-Sulfonyl bis-(6-hydroxybenzene sulfonic acid) disodium salt,	ملح 3،3′-سلفونيل بيس -(حمض 6- هيدروكسي بنزين سلفونيك) ثنائي الصوديوم
Sulfonyl chloride,	كلوريد السلفونيل
Sulfur tetrafluoride,	رباعي فلوريد الكبريت
Sulfur trioxide,	ثلاثي أوكسيد الكبريت
Sulfuryl chloride,	كلوريد السلفوريل
Tannic acid,	حمض التانيك
Terephthalaldehyde,	تِرفْتال ألدهيد
Terephthalic acid,	حمض تِرفْتاليك

Terephthaloyl bislaurocaprolactam,	إيزوفتالويل بيس لوروكابرولاكتام
Terephthaloyl chloride,	كلوريد تِرِفتالويل
Tetrabenzyl perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate,	رباعي بنزيل بيريلين -3،4،9،10-رباعي كربوكسيلات
Tetrabromocyclooctane,	برومو حلقي الأوكتان
Tetrabromovinylcyclohexene,	رباعي برومو ڤينيل حلقي الهكسين
Tetrabutylammonium bromide,	بروميد رباعي بوتيل أمونيوم
Tetrabutylammonium perchlorate,	بركلورات رباعي بوتيل أمونيوم
Tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate,	رباعي فلوروبورات رباعي-n-بوتيل أمونيوم
3,3',5,5'-Tetra-tert-butyl biphenol	3،3′،5،5′-رباعي - ترت -بوتيل بيفينول
Tetrabutylphosphonium bromide,	بروميد رباعي بوتيل فوسفونيوم
Tetrabutyl titanate,	تيتانات رباعي البوتيل
1,1,2,2-Tetrachloroethane,	1،1،2،2-رباعي كلورالإيثان
Tetrachloroisophthalodinitrile,	رباعي كلوروإيزوفتالو ثنائي نتريل
Tetrachloromethane,	رباعي كلور الميثان
Tetrachlorophthalodinitrile,	رباعي كلوروفتالو ثنائي نتريل
Tetracyanoethylene,	رباعي سيانو الإيثيلين
Tetracyanoquinodimethane,	رباعي سيانو كينو ثنائي ميثان
Tetraethyl lead,	رباعي إيثيل الرصاص
Tetrafluoropropanol,	رباعي فلوروبروبانول
2,2,3,3-Tetrafluoropropyl methacrylate,	2،2،3،3-رباعي فلوروبروبيل ميتاكريلات
Tetrafluoro-p-xylene,	رباعي فلورو -p-كزيلين
α , α , α ' α '-Tetrafluoro-p-xylylene,	α،α،α′،α′-رباعي فلورو -p-كزيليلين
Tetrahydrofuran,	رباعي هيدروفوران
Tetrahydrothiophene,	رباعي هيدروثيوفين
Tetramethylammonium hydroxide,	هيدروكسيد رباعي إيثيل أمونيوم
1,2,4,5-Tetramethylbenzene,	1،2،4،5-رباعي ميثيل بنزين
3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine,	3،3′،5،5′-رباعي ميثيل بنزيدين
3,3',5,5'-Tetramethyl-2,2-bis(4-(4-amino-phenoxy)phenyl)propane,	3،3′،5،5′-رباعي ميثيل -2،2-بيس [4-(4-أمينو -فينوكسي)فينيل]بروبان
3,3',5,5'-Tetramethyl-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfone,	3،3′،5،5′-رباعي ميثيل - بيس [4-(4-أمينوفينوكسي)فينيل]سلفون

Tetramethyldiphenyl quinone,	رباعي ميثيل ثنائي فينيل كينون
2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine,	2،3،5،6-رباعي ميثيل 1،4-فينيلين ثنائي أمين
Tetramethyl-p-phenylenediamine,	رباعي ميثيل -p-فينيلين ثنائي أمين
2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-N-oxyl,	2،2،6،6-رباعي ميثيل ببيرِيدين -N- أوكسيل
2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenone,	2،4،5،7-رباعي نترو -9-فلورينون
2,4,5,7-Tetranitroxanthone,	2،4،5،7-رباعي نترو كسانثون
Tetraphenylbenzidine,	رباعي فينيل بنزيدين
5,6,11,12-Tetraphenylnaphthacene,	5،6،11،12-رباعي فينيل نفتاسين(الروبرين)
(4,4'-Tetrazolyl-4"-methyl)triphenylamine,	(4،4′-تترازوليل -4″-ميثيل)ثلاثي فينيل أمين
2,2-Thiodiethylenebis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate],	2،2-ثيو ثنائي إيثيلين بيس [3-(3،5-ثنائي -ترت -بوتيل -4- هيدروكسي فينيل)بروبيونات]
Thioglycol acid,	حمض الثيوغليكول
Thionyl chloride,	كلوريد الثيونيل
Titanium tetraisopropoxide,	رباعي إيزوبروبوكسيد التيتانيوم
m-Toluenediamine,	ميتا تولوين ثنائي أمين
Toluene diisocyanate	ثنائي إيزوسيانات التولوين
p-Toluenesulfonic acid,	حمض p-تولوين سلفونيك
o-Toluidine,	o-توليودين
Tolyltriazole,	توليل تريازول
2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine,	2،4،6-ثلاثي أمينو -1،3،5-تريازين
1,2,4-Triazole,	1،2،4-تريازول
Tri-n-butyl phosphite,	ثلاثي -n-بوتيل فوسفيت
1,2,4-Trichlorobenzene,	1،2،4-ثلاثي كلورو بنزين
1,3,5-Trichlorobenzene,	1،3،5-ثلاثي كلورو بنزين
2,3,6-Trichlorobenzonitrile,	2،3،6-ثلاثي كلورو بنزونتريل
3,5,6-Trichloro-4-chloroformyl phthalic acid,	حمض 3،5،6-ثلاثي كلورو -4-كلوروفورميل فتاليك
3,5,6-Trichloro-4-chloroformyl phthalic acid anhydride,	أنهيدريد حمض 3،5،6-ثلاثي كلورو -4-كلوروفورميل فتاليك
Trichloroethylene,	ثلاثي كلورو الإيثيلين
Tricresyl phosphate,	ثلاثي كريزيل الفوسفات
Triethanol amine,	ثلاثي إيثانول أمين

Triethylamine,	ثلاثي إيثيل أمين
Triethyl phosphate,	ثلاثي إيثيل الفوسفات
Trifluoroacetic anyhdride,	بلا ماء ثلاثي فلورو حمض الخل– أنهيدريد ثلاثي فلورو أسيتيك
Trifluoromethanesulfonic acid,	حمض ثلاثي فلوروميثان سلفونيك
(4-(4'-Trifluoromethyl)phenoxyphenyl)hydroquinone,	(4-(4′-ثلاثي فلورو ميثيل)-فينوكسي فينيل)-هيدروكينون
4,4'-(Trifluoromethylphenylisopropylidene)diphenol,	4،4′- (ثلاثي فلورو ميثيل فينيل-إيزوبروبيليدين)ثنائي فينول
4,4'-(2,2,2-Trifluoro-1-pentafluorophenylethylidene) diphthalic dianhydride,	ثنائي أنهيدريد 4،4′-(2،2،2-ثلاثي فلورو -1-خماسي فلورو فينيل إيثيليدين) ثنائي فتاليك
3,4,5-Trifluorophenylsulfonyl benzene,	3،4،5-ثلاثي فلوروفينيل سلفونيل بنزين
Triiron dodecacarbonyl,	ثلاثي حديد اثناعشري الكاربونيل
Trimellitic acid,	حمض ثلاثي الملِيتيك
Trimellitic acid anhydride,	أنهيدريد حمض ثلاثي الملِيتيك
Trimethylamine,	ثلاثي ميثيل أمين
Trimethylchlorosilane,	ثلاثي ميثيل كلورو سيلان
2,2,4-Trimethylhexamethylenediamine,	2،2،4- ثلاثي ميثيل سداسي ميثيلين ثنائي الأمين
2,4,4-Trimethylhexamethylenediamine,	2،4،4- ثلاثي ميثيل سداسي ميثيلين ثنائي الأمين
2,4,6-Trimethyl-3-nitroaniline,	2،4،6- ثلاثي ميثيل -3-نتروأنيلين
2,3,6-Trimethylphenol,	2،3،6-ثلاثي ميثيل فينول
2,4,6-Trimethylphenol,	2،4،6-ثلاثي ميثيل فينول
2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylenediamine,	2،4،6-ثلاثي ميثيل-1،3-فينيلين ثنائي أمين
Trimethyl phosphate,	فوسفات ثلاثي ميثيل
Trimethylsilyltributyltin,	ثلاثي ميثيل سيليل ثلاثي بوتيل قصدير
1,3,7-Trinitrodibenzothiophene-5,5-dioxide,	1،3،7-ثلاثي نترو ثنائي بنزو ثيوفين -5،5-ثنائي الأوكسيد
(2,4,7-Trinitrofluorene-9-ylidene)-malononitrile,	(2،4،7-ثلاثي نتروفلورين -9-يليدين)-مالونونتريل
2,4,7-Trinitro-9-fluorenone,	2،4،7-ثلاثي نترو -9-فلورينون
2,4,8-Trinitrothioxanthone,	2،4،8-ثلاثي نترو ثيوكسانثون
Trioctylamine,	ثلاثي أوكتيل أمين
Trioxane,	تريوكسان

Triphenylamine,	ثلاثي فينيل أمين
1,2,3-Triphenylbenzene,	1،2،3-ثلاثي فينيل بنزين
Triphenylmethane,	ثلاثي فينيل ميثان
Triphenylmethanol,	ثلاثي فينيل ميثانول
Triphenyl phosphate,	ثلاثي فينيل الفوسفات
Triphenylphosphine,	ثلاثي فينيل الفوسفين
Triphenylphosphine oxide,	أوكسيد ثلاثي فينيل الفوسفين
Triphenyl phosphite,	ثلاثي فينيل فوسفيت
Tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminum,	تريس -(8- هيدروكسي كينولين)- ألمنيوم
Tris(1-phenylisoquinoline) iridium,	تريس (1-فينيل إيزوكينولين) إيريديوم
Tris(3,4,5-trifluorophenyl)phosphine oxide,	أوكسيد تريس (3،4،5-ثلاثي فلورو فينيل)فوسفين
1,1,1-Tri-(p-tosyloxymethyl)-propane,	1،1،1-ثلاثي -(p-توسيل أوكسي ميثيل)-بروبان
Truxene,	تركسين
Tungstophosphoric acid,	حمض التنغستوفوسفوريك
Vinylbenzoate,	بنزوات الفينيل
1-(4-Vinylbenzoyl)-5-amino-1,2,4-triazole,	1-(4-ڤينيل بنزويل)-5- أمينو -1،2،4-تريازول
4-Vinylbiphenyl,	4-ڤينيل بيفينيل
N-Vinylcarbazole	N-ڤينيلْ كاربازول
N-Vinyl formamide,	N-ڤينيلْ فورمْ أميد
9-(2-Vinyloxyethyl)carbazole,	9-(2-ڤينيل أوكسي إيثيل)كاربازول
9-(4-Vinylphenyl)anthracene,	9-(4-ڤينيل فينيل) أنتراسين
N-Vinylphthalimide,	N-ڤينيل فتالْ إيميد
N-Vinyl-2-pyrrolidone	N-ڤينيل -2-بيروليدون
1-Vinyl-1,2,4-triazole	1-ڤينيل -1،2،4-تريازول
4-Vinyltriphenylamine,	4-ڤينيل ثلاثي فينيل أمين
Wollastonite,	وولاستونيت
p-Xylene,	بارا–كزيلين
2,6-Xylenol,	2،6-كزيلينول
p-Xylylene diacetate,	ثنائي خلات بارا–كزيليلين p-كزيليلين ثنائي الأستات
m-Xylylenediamine,	m-كزيليلين ثنائي أمين

p-Xylylene dipropionate	p-كزيليلين ثنائي البروبيونات
Zinc acetate,	أستات التوتياء– خلات التوتياء
Zinc chloride,	كلوريد التوتياء
Zinc oxide	أوكسيد التوتياء
Zinc phthalocyanine,	فتالوسيانين التوتياء
Zinc *p*-toluene sulfonate,	p-تولوين سلفونات التوتياء
Zirconia,	الزركونيا (أوكسيد الزركونيوم)

ثبت المصطلحات : عربي-إنجليزي

اثناني الشاردة	Zwitterion
اثناني الكسر	Birefringence
أجسام مضادة	Antibodies
إجهار بالضوء المُستقطب	Polarized light microscopy
إزالة الألكيل	Dealkylation
إزالة البوتيل	Debutylation
إزالة الكربوكسيل	Decarboxylation
إزالة الماء	Dehydration
إزالة الهلجنة	Dehalogenation
آزيوتروب	Azeotrpe
الأسبستوس (أميانت)	Asbestos
استخلاص	Extraction
استطالة الشد عند الانهيار	Tensile Elongation break
استطالة الشد عند الخضوع	Tensile Elongation yield
أستلة	Acetylation
استنزاف	Leaching
الأسِرّة المميّعة	Fluidized beds
الاشتعالية	Flammability
اصطناع بالمناقلة	Metathesis
اصطناع- تحضير مركّب	Synthesis

Chiral phases	أطوار كيراليّة- أطوار لاانطباقية
Pervaporation membranes	أغشية النفاذ البخاري
Membranes	أغشية فاصلة (انتقائية)
Exciplexes	إكسيبلكس: معقّدات مثارة
Excitons	إكسيتونات (أزواج: إلكترونات-ثقوب شحنات)
Excimer	إكسيمير: جزيء مُثار
Electron affinity	ألفة إلكترونية
Water affinity	ألفة للماء
Alkynylation	ألكاينيلية
Electrophile	إلكتروفيل-محبّ للشحنات السالبة
Alkylation	ألكلة
Fibers	ألياف
Prepregs	ألياف مركّبة سابقة التشريب
Mechanism	آليّة
Hopping mechanism	آلية قفز (من آليات الموصلية الكهربائية)
Aliphatic	أليفاتي
Alicyclic	أليفاتي حلقي
Adsorption	امتزاز- ادمصاص
Stoichiometric coefficients	أمثال تفاعلية أو ستوكيومترية
Optimization	أَمْثَلَة
Transamidation	أميدة تبادلية
Amination	أَمْيَنة
Enthalpy of crystallization	أنتالبية البَلْورة-المحتوى الحراري للبَلْوَرة
Diffusion	انتشار

Swelling انتباج–تورّم

Solubility انحلالية

Proteolytic enzymes أنزيمات مفككة للبروتين

Photocuring إنضاج بالضوء

Post curing إنضاج لاحق

Adiabatic compression انضغاط كظوم

Delamination انفصال الصفيحات

Photorefractivity انكسارية ضوئية

Crown ethers إيثرات تاجية

Isotactic إيزوتاكتي

Isomer إيزومير (متماكب)

Geometrical isomers إيزوميرات هندسيّة

Transimidization إيميدة تبادلية

Twin screw extruder باثق ثنائي اللولب

Initiators anionic بادئ آنيوني– مبادر آنيوني

Spraying بخ

Substitutes بدائل

Bushings بطانات

Anhydride بلا ماء

Homopolymerization بلمرة متجانسة

Anionic polymerization بلمرة آنيونية

Polycondensation بلمرة بالتكاثف

Polycondensation بلمرة بالتكاثف

Thermal polymerization بلمرة حرارية

Photopolymerization بلمرة ضوئية

Cationic polymerization	بلمرة كاتيونية
Bulk polymerization	بلمرة كتلية
Liquid crystals	بلورات سائلة
Crystallite	بُلّيرة
Photorefractive polymer	بوليمير ضوئيّ الانكسار
Hyperbranched polymer	بوليمير فائق التشعّب
Statistical copolymer	بوليمير مشترك إحصائي
Thermosets	بوليميرات التصلّد الحراري
Herbicide containing polymers	بوليميرات حاوية مبيدات عشبية
Living polymers	بوليميرات حيّة
Dendrimers	بوليميرات شجرية التشعب
Polyelectrolytes	بوليميرات كهرليتية
Conjugated polymers	بوليميرات مترافقة
Heterocyclic polymers	بوليميرات متغايرة الحلقات
Copolymers	بوليميرات مشتركة
Random Copolymers	بوليميرات مشتركة عشوائية
Block Copolymers	بوليميرات مشتركة كتلية التعاقب
Alternating Copolymers	بوليميرات مشتركة متناوبة
Graft Copolymers	بوليميرات مشتركة مطعّمة
Photoluminescence	تألّق ضوئي
Fluorescence	تألق فَلْوري
Phosphorescence	تألق فوسفوري
Electroluminescence	تألّق كهربائي
Crystallization	تبلور
Drug release	تحرير الدواء

hydrolysis	تحلّل بالماء- الحلمهة
Pyrolysis	تحلّل حراري
Self-propagating thermolysis	تحلّل حراري ذاتي الانتشار
Photolysis	تحلل ضوئي
Elemental analysis	تحليل عنصري
Etching	تخريش
Ion etching	تخريش أيوني (شاردي)
Thermal degradation	تدهور حراري
Amphoteric	تذبذبيّ -متذبذب
Field effect transistors	ترانزيستورات ذات مفعول حقلي
Terpolymers	تِرْبوليميرات (بوليميرات مشتركة ثلاثية)
Sputtering	ترذيذ
Ultrafiltration	ترشيح فائق
Microfiltration	ترشيح مكروي
Shear thinning	ترقق بالقصّ
Vitrification	تزجّج
Crosslinking	تشبيك تصالبي
Polydispersity	تشتتية بوليميرية
Impregnation	تشريب
Micromachining	تشغيل مكروي
Thermoforming	تشكيل حراري
Stress-cracking	تصدع بالإجهاد
Dialysis	تصفية غشائية (الديلزة)
Electrophotography	تصوير كهرفوتوغرافي (كزيروغرافيا)
Xerography	تصوير كهرفوتوغرافي (كزيروغرافيا)

Intercalation	تضمين
Fatigue	تعب
Encapsulation	تغليف
Redistribution reaction	تفاعل إعادة التوزيع
Cyclocoupling reaction.	تفاعل قَرْن حلقات
Photochemical reactions	تفاعلات كيميائية ضوئية
Ageing	تقادم– تعتيق
Oxidative coupling	تقارن مؤكسِد
Doctor blade techniques	تقانات مبضع الجراح
Exfoliation	تقشّر
Nucleotide mimetics	تقليد النيوكليتيدات
surface-mount technology	تقنيّة التجميع السطحي
Solution casting technique	تقنيّة صب المحلول
Sintering	تلبيد
Electroplating	تلبيس أو طلاء كهربائي
Telomer	تِلومير
photochromism	تلوّن ضوئي
Electrochromism	تلوّن كهربائي
Cohesion	تماسك
Isomerization	تماكب
Conformation	تماكب دوراني– امتثال
Reverse osmosis	تناضح عكسي
Nucleation	تنوية
Electrophoresis	التهجير الكهربائي
Kinks	التواءات

Compatibility	توافق
Biocompatibility	توافقية حيوية
Chemical vapor deposition	توضّع الأبخرة كيميائياً
Electrophoretic deposition	توضيع بالتهجير الكهربائي
Electrodeposition	توضيع كهربائي
Functionalization	توظيف: زرع زمر وظيفية
Photocurrent	تيار ضوئي
Staple fiber	تيلة (ليف غير مستمر)
Femtosecond pulses	نبضات فمتوثانية (10^{-15} ثانية)
Thermotropic	ثرموتروبي
Triplet	ثلاثية
Trimers	ثلاثيميرات (تريميرات)
Rigid	جاسئ
Radical cation	جذر كاتيوني
ppm	جزء من المليون
Particle	جسيم
Microparticles	جسيمات مكروية
Nanoparticles	جسيمات نانوية
Gelation	جَلْتَنة
Soxhlet apparatus	جهاز سوكسليت (للاستخلاص)
Matrix	حاضنة
Microcapsule	حافظات مكروية
Ground state	حالة قاعدية– حالة أساسية
Excited state	حالة مثارة
Chromophore	حامل لوني– كروموفور

Detection limit	حد الكشف
Optical data storage	حفظ المعطيات ضوئياً
Macrocycles	حلقات ضخمة
Messenger RNA	حمض نووي ريبي مرسال
Heteropolyacids	حموض متعددة مغايرة
Nucleic acids	حموض نووية
Space charge	حيّز مشحون
Surfactant	خافض توتر سطحي
Anti-fouling properties	خواص مضادة لنمو المتعضيات
Degree of polymerization	درجة البلمرة
Heat deflection temperature	درجة حرارة الانحراف الحراري
Sticking temperature	درجة حرارة التدبّق
Heat distortion temperature	درجة حرارة التشوه الحراري
Orientation temperature	درجة حرارة التوجيه
Stents	دعامات (شبكات أنبوبية)
Oxygen index	دليل الأوكسجين
Waveguide	دليل الموجة
Dimerization	ديمرة
Oxidative dimerization	ديمرة مؤكسِدة
Dimer	ديمير (ثنائيميرات)
Light-emitting diodes	ديودات مُصدرة للضوء
Dioxins	ديوكسينات (مركبات سامة)
Resins	راتنجات
Thermosetting resins	راتنجات التصلّد الحراري
Racemic	راسيمي

Tetramer	رباعيميرات (تتراميرات)
ligand	ربيطة
Retro-reflective	رجعي الانعكاس
Foams	رغويات
Anchor groups	زمر إرساء
Photochromic groups	زمر متلونة ضوئياً
Pendant group	زمرة متدلية
Chromatic aberration	زيغ لوني
Brightness	سطوع
Side Chain	سلسلة جانبية
Backbone	سلسلة رئيسة
Main chain	سلسلة رئيسة
Dry process	سيرورة جافة
Wet process	سيرورة مبلّلة
Silylation	سيللة
Syndiotactic	سينديوتاكتي
LCD projectors	شاشات البلورات السائلة
Networks	شبكات
Interpenetrating networks	شبكات متداخلة
Diffraction grating	شبكة انعراج
Brass	الشّبَه
Preform	شكل أولي
Dopants	شوائب
Solvent casting	صب المذيب
Spin casting	صبّ دوامي

Casting	صب، سكب
Notched Izod Impact	صدم آيزود المثلوم
Scavenger	صيّاد
Formulations	صياغات
Adduct	ضُمامة
Actinic light	ضوء مناسب
Screen printing	طباعة بالمنخل
Photolithography	طباعة ضوئية– ليتوغرافيا ضوئية
Flexographic printing	طباعة فلكسوغرافية
Ink-jet printing	طباعة نفث الحبر
Reflective layers	طبقات عاكسة
Anticorrosion layers	طبقات مقاومة للتأكّل
Powder coatings	طلاءات مسحوقية
Electroless plating	طلي (تلبيس) لاكهربائي
Dip-coating	طلي بالتغطيس
Spin-coating	طلي دوامي
Meso phase	طور وسطي (ميزو)
Chain transfer agent	عامل انتقال السلسلة
Chelating agent	عامل تعقيد
Compatiblizing agent	عامل توافق
Dissipation factor	عامل ضياع
Charge transporting agent	عامل ناقل للشحنة
Percolation threshold	عتبة التخلخل
Aggregates	عناقيد
Blocking agents	عوامل احتجاز

Mold release agents	عوامل تحرير القالب
Capping agents	عوامل تغطية
Blowing agents	عوامل نفخ
Quenched sample	عينة مسقيّة
Defects	عيوب
Spinning	غزل
Electrospinning	غزل الكهربائي
Fullerenes	فلرينات
Medium carbon steel	فولاذ كربوني وسطي
Miscibility	قابلية المزج
Deep drawability	قابلية سحب عميق
Chain scission	قصّ السلسلة
Core-shell	قلب–قالب
Switches	قواطع
Dielectric strength	قوة العزل الكهربائي
Stretch blow molding	قولبة النفخ بالمط
Injection molding	قولبة بالحقن
Blow molding	قولبة بالنفخ
Thermoplastic molding	قولبة ملدّنة حرارياً
Cyclic voltametry	قياس الڤولطائية الحلقية (في الكهركيمياء)
Differential scanning calorimetry	قياس كميّة الحرارة بالمسح التفاضلي
Thermogravimetry	قياس وزني حراري
Hydrophobe	كاره الماء
Carbonylation	كَرْبَلَة
Size exclusion chromatography	كروماتوغرافيا استبعاد المقاس

Inverse gas chromatography	كروماتوغرافيا الغازية العكسية
Moiety	كِسْرة جمعها كُسارة وكِسَر
Quantum efficiency	كفاءة كمومية
Turn-on voltage	كمون إشعال
Redox potential	كمون الأكسدة والإرجاع
Open-circuit voltage	كمون الدارة المفتوحة
Biased voltage	كمون منحاز
Ferroelectricity	كهرحديدية
Electronegativity	كهرسلبية
Electret	كهرطيس
Electrolyte	كهرليت
Electroplexes	كهرمعقد
Electromer	كهرمير
Anisotrope	لا متناح
Optical nonlinearity	لاخطية ضوئية- لاخطية بصرية
Amorphous	لامتبلّر
Welding	لحام
Reflow soldering	لحام بالانحسار
Inherent viscosity	لزوجة أصيلة –لزوجة متأصلة
Intrinsic viscosity	لزوجة جوهرية
Adhesives	لواصق
Printed circuit boards	لوحات الدارات المطبوعة
Lyotropy	ليوتروبية
Ductility	ليونة
Fibril	لُييف

Intermolecular	ما بين جزيئي
Prepolymer	ما قبل البوليمر
Aqua regia	ماء ملكي
Supercritical fluid	مائع فوق الحرج
Solute	مادة حلولة
Precursor	مادة سابقة أو طليعية
Analyte	مادة محلَّلة
Adsorbent	مادة ممتزّة
Hole-transporting material	مادة ناقلة للثقوب
Donor−acceptor	مانح−متقبّل
Gaskets	مانعات تسرّب
Photoinitiation	مبادرة بالضوء
Spacers	مباعدات−فواصل
Flame retardants	مبطئات اللهب
Luminophores	متألّقات
Toughness	متانة
Multifunctional	متعدد الوظائف
Reagent	متفاعل، كاشف
Acceptor	مُتقبّل
Spherulites	متكوّرات
Isotrope	متماثل الجهات− متناح
Number average molecular weight	متوسط عددي للوزن الجزيئي
Oxidative stabilizers	مثبتات تجاه الأكسدة
Corrosion inhibitors	مثبطات التأكّل
Thrombin inhibitors	مثبطات ثرومبين (مضادات تخثّر الدم)

Methylation	مَثْيلة
Sensors	مُحسِّات
Impedimetric sensors	محسات لقياس الممانعة
Sensitizers	مُحسِّسَات
Catalysts	محفزات
Phase transfer catalysts	محفزات انتقال الطور
Stock solution	محلول أم
Sol	محلول معلّق
Brine	محلول ملحي
Sol-gel	محلول–هلام
Autoclave	مِحمّ
Extent of a reaction	مدى تقدّم تفاعل
Protic solvent	مذيب بروتوني
Aprotic solvant	مذيب لا بروتوني
Anti-glare mirrors	مرايا مضادة للإبهار
Quantum yield	مردود كمومي
Blends	مزائج
Melt blending	مزج بالصهر
Implantates	مزروعات في النسج الحية (الزرعات)
Lubricants	مزلقات
Decolorants	مزيلات الألوان
Interdigitated electrodes	مسارٍ متداخلة
Electron-withdrawing substituents	مستبدلات ساحبة للإلكترونات
Bulky substituents	مستبدلات ضخمة أو جسيمة
Emulsifier	مستحلب

Host-Guest	مستضيف–ضيف
Working electrode	مسرى العمل
Anode	مصعد
Antioxidants	مضادّات أكسدة
Elastomers	مطاطيات
Quencher	مُطفئ
X-ray photoelectron spectroscopy	مطيافية الأشعّة السينيّة الفوتوإلكترونيّة
Capacitance transient spectroscopy	مطيافيّة السعة الانتقاليّة
Admittance spectroscopy	مطيافية القبولية
Impedance spectroscopy	مطيافية الممانعة
Electron spin resonance spectroscopy	مطيافيّة طنين السبين الإلكتروني
Alkali metals	معادن قلوية
Alkaline earth metals	معادن قلوية ترابية
Sulfurization	معالجة بالكبريت
Processing	تشغيل -معالجة
Coefficient	معامل
Shear modulus	معامل إجهاد القص
Friction coefficient	معامل الاحتكاك
Flexural modulus	معامل الانحناء
Wear coefficient	معامل الاهتراء
Tensile modulus	مُعامل الشد
Modulus of elasticity	معامل المرونة
Impact modifiers	معدِّلات الصدم
Rheology modifiers	معدّلات ريولوجية
Oxidation promoters	معزّزات الأكسدة

Flow promoters	معزّزات التدفق
Charge transfer complex	معقد انتقال الشحنة
Slurry	معلّق طيني القوام
Spinneret	مِغْزال
Synergistic effect	مفعول تآزري
Tortuosity effect	مفعول تعرّجي
Mesomeric effect	مفعول ميزوميري– مفعول طنيني
Flexural Strength	مقاومة الانحناء
Flexural yield strength	مقاومة الانحناء عند الخضوع
Compressive yield strength	مقاومة الانضغاط عند الخضوع
Peel strength	مقاومة التقشير
Creep resistance	مقاومة الزحف (التشوه تحت الإجهاد)
Tensile strength break	مقاومة الشد عند الانهيار
Impact resistance	مقاومة الصدم
Shear strength	مقاومة القص
Cis-trans	مقرون–مفروق
Pyrotechnic composition	مكوّنات نارية
Plasticizers	ملدنات
Chain extenders	ممدّدات السلسلة
Reactive diluents	ممدّدات فعّالة
Cathode	مهبط
Polyelectrochromic materials	مواد ذات تلوّن كهربائي متعدد
Fillers	مواد مالئة
Nanocomposites	مواد مركبة نانوية
Hybrid materials	مواد هجينة

Compatibilizers	موافقات
Parameters	موسطات
Photoconductivity	موصلية ضوئية
Photo acid generators	مولّدات حموض ضوئياً
Macromonomer	مونومير ضخم
Comonomer	مونومير مشارك
Telechelic monomers	مونوميرات تِلكيليّة
Hydrophile	ميّال للماء
Resolution	مَيْز
Enamels	ميناء (مادة متزججة)
Byproduct	ناتج ثانوي
Nitration	نترتة
Tautomerism	نزوح
Aspect ratio	نسبة بُعدية
Contrast ratio	نسبة تباين
Array	نسق
Conduction band	نطاق الموصلية
Valence band	نطاق تكافؤ
Band gap	نطاق محظور (فجوة طاقية)
Permeability	نفاذية
Softening point	نقطة تليُّن
Smart windows	نوافذ ذكية
Specie	نوع
Nucleophile	نيوكليوفيل–ميّال للشحنات الموجبة
Carbon black	هباب الفحم

Particulate	هباب- جسيمات معلّقة
Electrophilic attack	هجوم إلكتروفيلي
Hydrogenation	هَدْرجة
Brittle	هش- قصف
Embrittlement	هشاشة
Gel	هلام
Silica gel	هلام سيليكا
Aerogels	هلاميات هوائية
Holograms	الهولوغرامات
Hydrogels	هيدروجِل- هلام مائي
Singlet	واحدية
Mesogenic units	وحدات ميزوجينية
Homojunction	وصلات مثليّة
Heterojunction	وصلة متباينة

ثبت المصطلحات : إنجليزي-عربي

Acceptor	مُتقبّل
Acetylation	أستلة
Actinic light	ضوء مناسب
Adduct	ضُمامة
Adhesives	لواصق
Adiabatic compression	انضغاط كظوم
Admittance spectroscopy	مطيافية القبولية
Adsorbent	مادة ممتزّة
Adsorption	امتزاز– ادمصاص
Aerogels	هلاميات هوائية
Ageing	تقادم– تعتيق
Aggregates	عناقيد
Alicyclic	أليفاتي حلقي
Aliphatic	أليفاتي
Alkali metals	معادن قلوية
Alkaline earth metals	معادن قلوية ترابية
Alkylation	ألكلة
Alkynylation	ألكاينيلية
Alternating Copolymers	بوليميرات مشتركة متناوبة
Amination	أمْيَنة
Amorphous	لامتبلّر

Amphoteric	تذبذبيّ –متذبذب
Analyte	مادة محلَّلة
Anchor groups	زمر إرساء
Anhydride	بلا ماء
Anionic polymerization	بلمرة آنيونية
Anisotrope	لا متناح
Anode	مصعد
Antibodies	أجسام مضادة
Anticorrosion layers	طبقات مقاومة للتأكّل
Anti-fouling properties	خواص مضادة لنمو المتعضيات
Anti-glare mirrors	مرايا مضادة للإبهار
Antioxidants	مضادّات أكسدة
Aprotic solvant	مذيب لا بروتوني
Aqua regia	ماء ملكي
Array	نسق
Asbestos	الأسبستوس (أميانت)
Aspect ratio	نسبة بُعدية
Autoclave	مِحمّ
Azeotrpe	آزيوتروب
Backbone	سلسلة رئيسة
Band gap	نطاق محظور (فجوة طاقية)
Biased voltage	كمون منحاز
Biocompatibility	توافقية حيوية
Birefringence	اثناني الكسر
Blends	مزائج
Block Copolymers	بوليميرات مشتركة كتلية التعاقب

Blocking agents	عوامل احتجاز
Blow molding	قولبة بالنفخ
Blowing agents	عوامل نفخ
Brass	الشّبَه
Brightness	سطوع
Brine	محلول ملحي
Brittle	هش– قصف
Bulk polymerization	بلمرة كتلية
Bulky substituents	مستبدلات ضخمة أو جسيمة
Bushings	بطانات
Byproduct	ناتج ثانوي
Capacitance transient spectroscopy	مطيافيّة السعة الانتقاليّة
Capping agents	عوامل تغطية
Carbon black	هباب الفحم
Carbonylation	كَرْبَلَة
Casting	صب، سكب
Catalysts	محفزات
Cathode	مهبط
Cationic polymerization	بلمرة كاتيونية
Chain extenders	ممدّدات السلسلة
Chain scission	قصّ السلسلة
Chain transfer agent	عامل انتقال السلسلة
Charge transfer complex	معقد انتقال الشحنة
Charge transporting agent	عامل ناقل للشحنة
Chelating agent	عامل تعقيد

Chemical vapor deposition	توضّع الأبخرة كيميائياً
Chiral phases	أطوار كيراليّة- أطوار لاانطباقية
Chromatic aberration	زيغ لوني
Chromophore	حامل لوني- كروموفور
Cis-trans	مقرون-مفروق
Coefficient	معامل
Cohesion	تماسك
Comonomer	مونومير مشارك
Compatibility	توافق
Compatibilizers	موافقات
Compatiblizing agent	عامل توافق
Compressive yield strength	مقاومة الانضغاط عند الخضوع
Conduction band	نطاق الموصلية
Conformation	تماكب دوراني- امتثال
Conjugated polymers	بوليميرات مترافقة
Contrast ratio	نسبة تباين
Copolymers	بوليميرات مشتركة
Core-shell	قلب-قالب
Corrosion inhibitors	مثبطات التأكّل
Creep resistance	مقاومة الزحف (التشوه تحت الإجهاد)
Crosslinking	تشبيك تصالبي
Crown ethers	إيثرات تاجية
Crystallite	بُلّيرة
Crystallization	تبلور
Cyclic voltametry	قياس الڤولطائية الحلقية (في الكهركيمياء)
Cyclocoupling reaction.	تفاعل قَرْن حلقات

Dealkylation	إزالة الألكيل
Debutylation	إزالة البوتيل
Decarboxylation	إزالة الكربوكسيل
Decolorants	مزيلات الألوان
Deep drawability	قابلية سحب عميق
Defects	عيوب
Degree of polymerization	درجة البلمرة
Dehalogenation	إزالة الهلجنة
Dehydration	إزالة الماء
Delamination	انفصال الصفيحات
Dendrimers	بوليميرات شجرية التشعب
Detection limit	حد الكشف
Dialysis	تصفية غشائية (الديلزة)
Dielectric strength	قوة العزل الكهربائي
Differential scanning calorimetry	قياس كميّة الحرارة بالمسح التفاضلي
Diffraction grating	شبكة انعراج
Diffusion	انتشار
Dimer	ديمير (ثنائيميرات)
Dimerization	ديمرة
Dioxins	ديوكسينات (مركبات سامة)
Dip-coating	طلي بالتغطيس
Dissipation factor	عامل ضياع
Doctor blade techniques	تقانات مبضع الجراح
Donor−acceptor	مانح−متقبّل
Dopants	شوائب

Drug release	تحرير الدواء
Dry process	سيرورة جافة
Ductility	ليونة
Elastomers	مطاطيات
Electret	كهرطيس
Electrochromism	تلوّن كهربائي
Electrodeposition	توضيع كهربائي
Electroless plating	طلي (تلبيس) لاكهربائي
Electroluminescence	تألّق كهربائي
Electrolyte	كهرليت
Electromer	كهرمير
Electron affinity	ألفة إلكترونية
Electron spin resonance spectroscopy	مطيافيّة طنين السبين الإلكتروني
Electronegativity	كهرسلبية
Electron-withdrawing substituents	مستبدلات ساحبة للإلكترونات
Electrophile	إلكتروفيل-محبّ للشحنات السالبة
Electrophilic attack	هجوم إلكتروفيلي
Electrophoresis	التهجير الكهربائي
Electrophoretic deposition	توضيع بالتهجير الكهربائي
Electrophotography	تصوير كهرفوتوغرافي (كزيروغرافيا)
Electroplating	تلبيس أو طلاء كهربائي
Electroplexes	كهرمعقد
Electrospinning	غزل الكهربائي
Elemental analysis	تحليل عنصري
Embrittlement	هشاشة

Emulsifier	مستحلب
Enamels	ميناء (مادة متزججة)
Encapsulation	تغليف
Enthalpy of crystallization	أنتالبية البَلْورة–المحتوى الحراري للبَلْوَرة
Etching	تخريش
Excimer	إكسيمير : جزيء مُثار
Exciplexes	إكسيبلكس: معقّدات مثارة
Excited state	حالة مثارة
Excitons	إكسيتونات (أزواج: إلكترونات–ثقوب شحنات)
Exfoliation	تقشّر
Extent of a reaction	مدى تقدّم تفاعل
Extraction	استخلاص
Fatigue	تعب
Femtosecond pulses	نبضات فمتوثانية (10^{-15} ثانية)
Ferroelectricity	كهرحديدية
Fibers	ألياف
Fibril	لُييف
Field effect transistors	ترانزيستورات ذات مفعول حقلي
Fillers	مواد مالئة
Flame retardants	مبطئات اللهب
Flammability	الاشتعالية
Flexographic printing	طباعة فلكسوغرافية
Flexural modulus	معامل الانحناء
Flexural Strength	مقاومة الانحناء

Flexural yield strength	مقاومة الانحناء عند الخضوع
Flow promoters	معزّزات التدفق
Fluidized beds	الأسرِّة المميّعة
Fluorescence	تألق فَلْوري
Foams	رغويات
Formulations	صياغات
Friction coefficient	معامل الاحتكاك
Fullerenes	فلرينات
Functionalization	توظيف: زرع زمر وظيفية
Gaskets	مانعات تسرّب
Gel	هلام
Gelation	جَلْتَنة
Geometrical isomers	إيزوميرات الهندسيّة
Graft Copolymers	بوليميرات مشتركة مطعّمة
Ground state	حالة قاعدية- حالة أساسية
Heat deflection temperature	درجة حرارة الانحراف الحراري
Heat distortion temperature	درجة حرارة التشوه الحراري
Herbicide containing polymers	بوليميرات حاوية مبيدات عشبية
Heterocyclic polymers	بوليميرات متغايرة الحلقات
Heterojunction	وصلة متباينة
Heteropolyacids	حموض متعددة مغايرة
Hole-transporting material	مادة ناقلة للثقوب
Holograms	هولوغرامات
Homojunction	وصلات مثليّة
Homopolymerization	بلمرة متجانسة
Hopping mechanism	آلية قفز (من آليات الموصلية الكهربائية)

Host-Guest	مستضيف–ضيف
Hybrid materials	مواد هجينة
Hydrogels	هيدروجِل– هلام مائي
Hydrogenation	هَدْرجة
hydrolysis	تحلّل بالماء– الحلمهة
Hydrophile	ميّال للماء
Hydrophobe	كاره الماء
Hyperbranched polymer	بوليمير فائق التشعّب
Impact modifiers	معدِّلات الصدم
Impact resistance	مقاومة الصدم
Impedance spectroscopy	مطيافية الممانعة
Impedimetric sensors	محسات لقياس الممانعة
Implantates	مزروعات في النسج الحية (الزرعات)
Impregnation	تشريب
Inherent viscosity	لزوجة أصيلة –لزوجة متأصلة
Initiators anionic	بادئ آنيوني– مبادر آنيوني
Injection molding	قولبة بالحقن
Ink-jet printing	طباعة نفث الحبر
Intercalation	تضمين
Interdigitated electrodes	مسارٍ متداخلة
Intermolecular	ما بين جزيئي
Interpenetrating networks	شبكات متداخلة
Intrinsic viscosity	لزوجة جوهرية
Inverse gas chromatography	كروماتوغرافيا الغازية العكسية
Ion etching	تخريش أيوني (شاردي)

Isomer	إيزومير (متماكب)
Isomerization	تماكب
Isotactic	إيزوتاكتي
Isotrope	متماثل الجهات– متناح
Kinks	التواءات
LCD projectors	شاشات البلورات السائلة
Leaching	استنزاف
ligand	ربيطة
Light-emitting diodes	ديودات مُصدرة للضوء
Liquid crystals	بلورات سائلة
Living polymers	بوليميرات حيّة
Lubricants	مزلقات
Luminophores	متألّقات
Lyotropy	ليوتروبية
Macrocycles	حلقات ضخمة
Macromonomer	مونومير ضخم
Main chain	سلسلة رئيسة
Matrix	حاضنة
Mechanism	آليّة
Medium carbon steel	فولاذ كربوني وسطي
Melt blending	مزج بالصهر
Membranes	أغشية فاصلة (انتقائية)
Meso phase	طور وسطي (ميزو)
Mesogenic units	وحدات ميزوجينية
Mesomeric effect	مفعول ميزوميري– مفعول طنيني
Messenger RNA	حمض نووي ريبي مرسال

Metathesis	اصطناع بالمناقلة
Methylation	مَثْيلة
Microcapsule	حافظات مكروية
Microfiltration	ترشيح مكروي
Micromachining	تشغيل مكروي
Microparticles	جسيمات مكروية
Miscibility	قابلية المزج
Modulus of elasticity	معامل المرونة
Moiety	كِسْرة جمعها كُسارة وكِسَر
Mold release agents	عوامل تحرير القالب
Multifunctional	متعدد الوظائف
Nanocomposites	مواد مركبة نانوية
Nanoparticles	جسيمات نانوية
Networks	شبكات
Nitration	نترتة
Notched Izod Impact	صدم آيزود المثلوم
Nucleation	تنوية
Nucleic acids	حموض نووية
Nucleophile	نيوكليوفيل−ميّال للشحنات الموجبة
Nucleotide mimetics	تقليد النيوكليتيدات
Number average molecular weight	متوسط عددي للوزن الجزيئي
Open-circuit voltage	كمون الدارة المفتوحة
Optical data storage	حفظ المعطيات ضوئياً
Optical nonlinearity	لاخطية ضوئية− لاخطية بصرية
Optimization	أمْثَلَة

Orientation temperature	درجة حرارة التوجيه
Oxidation promoters	معزّزات الأكسدة
Oxidative coupling	تقارن مؤكسِد
Oxidative dimerization	ديمرة مؤكسِدة
Oxidative stabilizers	مثبتات تجاه الأكسدة
Oxygen index	دليل الأوكسجين
Parameters	موسطات
Particle	جسيم
Particulate	هباب- جسيمات معلّقة
Peel strength	مقاومة التقشير
Pendant group	زمرة متدلية
Percolation threshold	عتبة التخلخل
Permeability	نفاذية
Pervaporation membranes	أغشية النفاذ البخاري
Phase transfer catalysts	محفزات انتقال الطور
Phosphorescence	تألق فوسفوري
Photo acid generators	مولّدات حموض ضوئياً
Photochemical reactions	تفاعلات كيميائية ضوئية
Photochromic groups	زمر متلونة ضوئياً
photochromism	تلوّن ضوئي
Photoconductivity	موصلية ضوئية
Photocuring	إنضاج بالضوء
Photocurrent	تيار ضوئي
Photoinitiation	مبادرة بالضوء
Photolithography	طباعة ضوئية- ليتوغرافيا ضوئية
Photoluminescence	تألّق ضوئي

Photolysis تحلل ضوئي

Photopolymerization بلمرة ضوئية

Photorefractive polymer بوليمير ضوئيّ الانكسار

Photorefractivity انكسارية ضوئية

Plasticizers ملدنات

Polarized light microscopy إجهار بالضوء المُستقطب

Polycondensation بلمرة بالتكاثف

Polycondensation بلمرة بالتكاثف

Polydispersity تشتتية بوليميرية

Polyelectrochromic materials مواد ذات تلوّن كهربائي متعدد

Polyelectrolytes بوليميرات كهرليتية

Post curing إنضاج لاحق

Powder coatings طلاءات مسحوقية

ppm جزء من المليون

Precursor مادة سابقة أو طليعية

Preform شكل أولي

Prepolymer ما قبل البوليمر

Prepregs ألياف مركّبة سابقة التشريب

Printed circuit boards لوحات الدارات المطبوعة

Processing تشغيل -معالجة

Proteolytic enzymes أنزيمات مفككة للبروتين

Protic solvent مذيب بروتوني

Pyrolysis تحلّل حراري

Pyrotechnic composition مكوّنات نارية

Quantum efficiency كفاءة كمومية

English	العربية
Quantum yield	مردود كمومي
Quenched sample	عينة مسقيّة
Quencher	مُطفئ
Racemic	راسيمي
Radical cation	جذر كاتيوني
Random Copolymers	بوليميرات مشتركة عشوائية
Reactive diluents	ممدّدات فعّالة
Reagent	متفاعل، كاشف
Redistribution reaction	تفاعل إعادة التوزيع
Redox potential	كمون الأكسدة والإرجاع
Reflective layers	طبقات عاكسة
Reflow soldering	لحام بالانحسار
Resins	راتنجات
Resolution	مَيْز
Retro-reflective	رجعي الانعكاس
Reverse osmosis	تناضح عكسي
Rheology modifiers	معدّلات ريولوجية
Rigid	جاسئ
Scavenger	صيّاد
Screen printing	طباعة بالمنخل
Self-propagating thermolysis	تحلّل حراري ذاتي الانتشار
Sensitizers	مُحسِّسَات
Sensors	مُحسِّات
Shear modulus	معامل إجهاد القص
Shear strength	مقاومة القص
Shear thinning	ترقق بالقصّ

Side Chain	سلسلة جانبية
Silica gel	هلام سيليكا
Silylation	سيللة
Singlet	واحدية
Sintering	تلبيد
Size exclusion chromatography	كروماتوغرافيا استبعاد المقاس
Slurry	معلّق طيني القوام
Smart windows	نوافذ ذكية
Softening point	نقطة تليُّن
Sol	محلول معلّق
Sol-gel	محلول–هلام
Solubility	انحلالية
Solute	مادة حلولة
Solution casting technique	تقنيّة صب المحلول
Solvent casting	صب المذيب
Soxhlet apparatus	جهاز سوكسليت (للاستخلاص)
Space charge	حيّز مشحون
Spacers	مباعدات–فواصل
Specie	نوع
Spherulites	متكوّرات
Spin casting	صبّ دوامي
Spin-coating	طلي دوامي
Spinneret	مِغْزال
Spinning	غزل
Spraying	بخ

Sputtering	ترذيذ
Staple fiber	تيلة (ليف غير مستمر)
Statistical copolymer	بوليمير مشترك إحصائي
Stents	دعامات (شبكات أنبوبية)
Sticking temperature	درجة حرارة التدبّق
Stock solution	محلول أم
Stoichiometric coefficients	أمثال تفاعلية أو ستوكيومترية
Stress-cracking	تصدع بالإجهاد
Stretch blow molding	قولبة النفخ بالمط
Substitutes	بدائل
Sulfurization	معالجة بالكبريت
Supercritical fluid	مائع فوق الحرج
surface-mount technology	تقنيّة التجميع السطحي
Surfactant	خافض توتر سطحي
Swelling	انتباج- تورّم
Switches	قواطع
Syndiotactic	سينديوتاكتي
Synergistic effect	مفعول تآزري
Synthesis	اصطناع- تحضير مركّب
Tautomerism	نزوح
Telechelic monomers	مونوميرات تِلكيليّة
Telomer	تِلومير
Tensile Elongation break	استطالة الشد عند الانهيار
Tensile Elongation yield	استطالة الشد عند الخضوع
Tensile modulus	مُعامل الشد
Tensile strength break	مقاومة الشد عند الانهيار

Terpolymers	تِرْبوليميرات (بوليميرات مشتركة ثلاثية)
Tetramer	رباعيميرات (تتراميرات)
Thermal degradation	تدهور حراري
Thermal polymerization	بلمرة حرارية
Thermoforming	تشكيل حراري
Thermogravimetry	قياس وزني حراري
Thermoplastic molding	قولبة ملدّنة حرارياً
Thermosets	بوليميرات التصلّد الحراري
Thermosetting resins	راتنجات التصلّد الحراري
Thermotropic	ثرموتروبي
Thrombin inhibitors	مثبطات ثرومبين (مضادات تخثّر الدم)
Tortuosity effect	مفعول تعرّجي
Toughness	متانة
Transamidation	أميدة تبادلية
Transimidization	إيميدة تبادلية
Trimers	ثلاثيميرات (تريميرات)
Triplet	ثلاثية
Turn-on voltage	كمون إشعال
Twin screw extruder	باثق ثنائي اللولب
Ultrafiltration	ترشيح فائق
Valence band	نطاق تكافؤ
Vitrification	تزجّج
Water affinity	ألفة للماء
Waveguide	دليل الموجة
Wear coefficient	معامل الاهتراء

Welding	لحام
Wet process	سيرورة مبلّلة
Working electrode	مسرى العمل
Xerography	تصوير كهرفوتوغرافي (كزيروغرافيا)
X-ray photoelectron spectroscopy	مطيافية الأشعّة السينيّة الفوتوإلكترونيّة
Zwitterion	اثناني الشاردة

الثبت التعريفي

اثنائي الكسر (Birefringence): خاصة للمواد اللامتماثلة المناحي تؤدي إلى انقسام الشعاع الضوئي عند دخوله إلى هذه المواد إلى شعاعين ينتشران في الوسط بسرعتين مختلفتين. فعندما يهتزّ الحقل الكهربائي لأحد هذين الشعاعين في مستوٍ يضمّ المحور البصري (محور التناظر للوسط اللامتماثل المناحي) فإنّ هذا الشعاع يُسمّى الشعاع العادي، وتكون سرعة انتشاره غير متعلقة بمنحى الانتشار، ونسمي قرينة الانكسار المرافقة n_o. في حين إذا كان الحقل الكهربائي للموجة الضوئية يهتز في مستو عمودي على المحور البصري فإنه يُسمّى الشعاع فوق العادي، وتكون سرعة انتشاره متعلقة بمنحى الانتشار، ونسمي قرينة الانكسار المرافقة n_e. ونعرّف أحياناً اثنائي الكسر بالفرق $n_e - n_o$.

إجهاد القص (Shear Stress): هو الإجهاد الذي يسعى إلى تشويه المادة عبر انزلاق مستوياتها الموازية للإجهاد. وهو يحصل في الحالتين الصلبة والسائلة. ويرتبط في حالة المادة السائلة باللزوجة.

اختبار صدم آيزود المثلوم (Notched Izod impact test): اختبار مُمقيَس من قبل منظمة مقايِس المواد واختباراتها الدولية (الأمريكية) ASTM ، لقياس مقاومة الصدم. وقد سُمِّي الاختبار باسم المهندس الإنكليزي Edwin Gilbert Izod الذي وصفه أولّ مرة عام 1903. تُستخدم في الاختبار عادة عيّنة مثلومة لمنع تشوّهها تحت الصدم. يجري تثبيت العيّنة بحيث يواجه الجزء المثلوم ذراعاً مهتزة تقوم بالصدم. تُوضع هذه الذراع على ارتفاع معيّن (حاملة طاقة كامنة ثابتة)، ثم تُترك لتسقط سقوطاً حراً على العيّنة لتكسرها. وتُحدَّد مقاومة المادة للصدم بالطاقة التي امتصتها أثناء الصدم.

آزيوتروب (Azeotrope): مزيج من سائلين أو أكثر وفق نسبة لا يمكن تغييرها بالتقطير فقط. وذلك لأنّ البخار الناتج من غليان الآزيوتروب له نسبة المكوّنات ذاتها التي للمزيج السائل الأصلي، ومن ثمّ لا يقبل الآزيوتروب الفصل بالتقطير المجزّأ المعتاد.

أوليغومير (Oligomer): مركَّب ذو بنية تقع بين بنية المونومير والبوليمير، ويتكون من عدد محدد من الوحدات المونوميرية.

أيونومير (Ionomer): هو بوليمير يحمل فيه جزء صغير (ولكن ذو دلالة) من وحداته البنيوية زمراً متأيّنة أو تقبل التأيّن.

بلمرة بالمناقلة الفاتحة للحلقات: (Ring Opening Metathesis Polymerization ROMP) هي نوع من بلمرة الأوليفينات بالمناقلة، والقوة المحركة لهذا النوع من البلمرة هي فتح مركّب أوليفيني حلقي للتخلص من إجهاد الحلقة (النوربورنين وحلقي البنتين). أما الحفازات المستعملة فهي تضمّ تنوعاً كبيراً من المعادن الانتقالية، نذكر منها حفاز غربس Grubbs. وهي مستعملة بكثرة في الصناعة للوصول إلى بوليميرات ذات تشتت بوليميري ضعيف، وذلك ابتداء من مونوميرات زهيدة الثمن.

بلمرة بانتقال السلسلة العكوس من نمط إضافة–تجزئة (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization: RAFT): هي نوع من البلمرة الجذرية، الحية التي تقبل الضبط. وتجري في الشروط ذاتها التي تتحقق فيها البلمرة الجذرية ولكن بوجود معاملات انتقال السلسلة من مركبات ثيو كربونيل ثيو (ثنائي ثيو إسترات، ثنائي ثيو كاربامات، ثلاثي ثيو كربونات)، وتتميز بوجود مرحلة إضافة–تجزئة عكوسة وبغياب تفاعلات الإنهاء. وتسمح بالوصول إلى بوليميرات ذات توزع كتلي محدد، وكذلك تصميم بوليميرات ذات بنيان معقّد: كتلية–خطية، مشطية، نجمية، شجرية التشعب.

بلمرة حية (Living polymerization): هي بلمرة متسلسلة تغيب فيها تفاعلات انتقال السلسلة وتفاعلات الإنهاء. وهي طريقة شائعة في البلمرة لتحضير بوليميرات مشتركة كتلية التعاقب. إذ يجري تحضير البوليمير على مراحل حيث يُضاف في كلّ مرحلة مونومير جديد. ومن الميزات الأخرى لهذه البلمرة: الوصول إلى كتلة مولية محددة مسبقاً، وسيطرة أفضل على الزمر الطرفية.

بُلَيْرة (Crystallite): تُعرّف البُلَيْرة بأنها تلك الحالة من المادة الصلبة التي تتصف بالبنية ذاتها التي تتصف بها البلورة الأحادية. والحالات التي نصادف فيها أجساماً صلبة ذات بلورات أحادية هي حالات نادرة (أحجار كريمة، سيليكون للصناعات الإلكترونية،...)، أما معظم الأجسام الصلبة فهي متعددة البلورات وتتألف من عدد كبير من البلّيرات التي تربط بينها طبقات رقيقة من المادة الصلبة غير المتبلورة. أما أبعاد البُلَيرات فهو بين عدة نانومترات وعدة ميليمترات.

بوليمير مشترك (Copolymer): هو بوليمير مكوّن من نوعين أو أكثر من الوحدات المونوميرية. ونميّز منه أنواعاً حسب طرائق ارتباط الوحدات المونوميرية المشكّلة له، نذكر منها البوليميرات المشتركة الإحصائية والعشوائية والمتناوبة والكتلية التعاقب والمنزرعة. ونعبّر عن البوليمير المشترك الذي يضمّ الوحدتين المونوميريتين A،B في حال عدم تحديد آلية ترتيب الوحدات المونوميرية بالتسمية poly(A-*co*-B).

بوليمير مشترك إحصائي (Statistical Copolymer): هو بوليمير مشترك يتبع فيه توزّع الوحدات المونوميرية قوانين إحصائية معروفة، كأن يتبع مثلاً إحصائية ماركوفينية من المرتبة صفر (برنولية) أو من المرتبة الأولى أو الثانية. ونعبّر عن البوليمير المشترك الإحصائي الذي يضمّ الوحدات المونوميرية A،B،C بالتسمية :

poly(A-*stat*-B-*stat*-C).

بوليمير مشترك عشوائي (Random Copolymer): هو نوع خاص من البوليميرات المشتركة الإحصائية، يكون فيها احتمال العثور على وحدة مونوميرية في موقع معين من السلسلة مستقلاً عن طبيعة الوحدات المونوميرية المجاورة. ونعبّر عن البوليمير المشترك العشوائي الذي يضمّ الوحدات المونوميرية A،B،C بالتسمية :

poly(A-*ran*-B-*ran*-C).

بوليمير مشترك كتلي التعاقب (Block Copolymer): هو بوليمير مشترك مكوّن من جزيئات ذات ترتيب خطي للكتل. ونعرّف الكتلة على أنها جزء من الجزيئة البوليميرية تضم وحدات مونوميرية مغايرة لتلك التي في الأجزاء المجاورة لها. ونعبّر عن البوليمير المشترك الكتلي التعاقب الذي يضمّ الوحدتين المونوميريتين A،B بالتسمية :

polyA-*block*-polyB.

بوليمير مشترك متناوب (Alternating Copolymer): هو بوليمير مشترك مكوّن من نوعين من الوحدات المونوميرية الموزّعة وفق تعاقب متناوب. ونعبّر عن البوليمير المشترك المتناوب الذي يضمّ الوحدتين المونوميريتين A،B بالتسمية poly(A-*alt*-B) .

بوليمير مشترك منزرع أو مطعّم (Graft Copolymer): هو بوليمير مشترك مكوّن من نوع أو أكثر من الكتل المرتبطة بالسلسلة الرئيسية على شكل سلاسل جانبية. ونعرّف الكتلة على أنها جزء من الجزيئة البوليميرية تضم وحدات مونوميرية مغايرة لتلك التي نجدها في السلسة الرئيسية. ونعبّر عن البوليمير المشترك المنزرع الذي يضمّ الوحدتين المونوميريتين A،B بالتسمية polyA-*graft*-polyB حيث تمثّل A الوحدة المونوميرية المشكّلة للسلسلة الرئيسية و B الوحدة المونوميرية المشكّلة للسلسلة الجانبية.

بوليميرات شجرية التشعّب (Dendrimers): بوليمير تكون فيه الذرات مرتبة في فروع تتفرع عنها فروع ثانوية، وذلك على طول سلسلة رئيسية كربونية. لهذه البوليميرات تطبيقات في مجال اللواصق، كما أنها واعدة في مجال الآلات النانوية.

بوليميرات كهرليتية (Polyelectrolyte): هي بوليميرات يحمل فيها جزء كبير من وحداتها البنيوية زمراً متأيّنة أو تقبل التأيّن.

تألّق ضوئي (Photoluminescence): هو سيرورة تقوم فيها مادة بامتصاص فوتونات (أشعة كهرمغناطيسية) ثمّ تصدر بعد ذلك فوتونات. ومن وجهة نظر ميكانيك كمومي يمكن وصفها على أنها إثارة للمادة إلى مستويات طاقية عليا، ثمّ عودتها إلى مستويات أدنى مع إصدار ضوئي.

تألّق كهربائي (Electroluminescence): هي ظاهرة ضوئية وكهربائية تقوم فيها المادة بإصدار الضوء نتيجة لمرور التيار الكهربائي أو نتيجة لتطبيق حقل كهربائي. وهي تنشأ عن إعادة انضمام الإلكترونات والثقوب بصورة مشعة في مادة نصف ناقلة عادة. حيث تقوم الإلكترونات المثارة بإصدار فائض الطاقة على شكل فوتونات.

تبلّر (Crystallinity): وجود ترتيب ثلاثي البُعد على مستوى الأبعاد الذرية. في البوليميرات

يمكن لمدى الترتيب أن يكون صغيراً جداً حوالى 2 nm في واحد أو أكثر من المناحي البلورية وهو بالعادة يصل إلى أقل من 50 nm في واحد على الأقل من المناحي البلورية.

تِرْبوليمير (Terpolymer): بوليمير مشترك ثلاثي الوحدات المونوميرية.

تزاوج الأسس من نوع واتسون-كريك (Watson-Crick Base Pairing): ارتباط أساسين في الحموض النووية بروابط هيدروجينية، كأن يرتبط الأدينين (A) مع التيمين (T) ويرتبط السيتوزين (C) بالغوانين (G) في حالة الـــ DNA.

تشبيك تصالبي (Crosslinking): سيرورة يجري خلالها توليد روابط تربط بين الجزيئات الضخمة المتجاورة. ويضفي التشبيك التصالبي عند كثافة منخفضة منه على البوليمير خواص مرونة، في حين يكسب البوليمير جساءة عندما ترتفع كثافة التشبيك.

التشتتية البوليميرية (Polydispersity): نسبة المتوسط الكتلي للكتلة الجزيئية إلى المتوسط العددي للكتلة الجزيئية أي M_w/M_n.

تقطير آزيوتروبي (Azeotropic distillation): هو واحد من تقانات فصل الآزيوتروب يقوم على إضافة مركّبة إضافية إلى الآزيوتروب ليتشكّل مزيج جديد غير متجانس ذو درجة غليان أخفض (كأن يتشكل طوران سائلان غير ممتزجين في حالة البنزين الذي يُضاف إلى آزيوتروب الماء مع الإيثانول بغية فصله).

تِلومير(Telomer): هو جزيئة بوليميرية ذات سلسلة قصيرة بين 2 و 5 (أوليغومير) ينشأ أثناء البلمرة الجذرية عن انتقال السلسلة باكراً مما يحدّ من نمّوها، ونسمّي البلمرة الجذرية عندها بالتلمرة Telomerization.

تَوَبُّر (Fibrillation): هو أن يظهر على سطح القماش نهايات الألياف على شكل أوبار أو شعيرات قصيرة.

توضيع الأبخرة كيميائياً (Chemical vapor deposition CVD): نوع من التوضيع في الخلاء، وهو سيرورة كيميائية لإنتاج مواد صلبة عالية الجودة شديدة النقاوة. في هذه السيرورة، تُعرَّض ركيزة إلى أبخرة مادة أولية متطايرة أو أكثر تتفاعل و/أو تتفكك على

سطح الركيزة لإنتاج الغشاء المطلوب. وغالباً ما تَنتُج منتجات ثانوية تُزال بتيار من الغاز الذي يتدفق عبر حجرة التفاعل.

توضيع بالتهجير الكهربائي (Electrophoretic deposition): مصطلح يشمل عدداً كبيراً من سيرورات الطلي الكهربائي، والسمة المشتركة بينها هي وجود جسيمات معلقة في سائل تهاجر أو تنتقل بتأثير حقل كهربائي وتتوضع على المادة التي تطلى والتي تمثل أحد مسريي الدارة الكهربائية.

تيلات (Staple fibers): ألياف مقطّعة بطول 7 إنش تقريباً يجري غزلها لتشكيل خيوط. وتكون هذه الخيوط أكثر عرضة للتمزق من تلك المشكلة من ألياف مستمرة.

حاضنة (Matrix): وسط يحتوي على شيء أو يتكوَّن الشيء فيه.

حلمهة (Hydrolysis): تفكُّك مركّب كيميائي بوجود الماء.

حموض متعددة مغايرة (Heteropolyacids): هي صفّ من الحموض ذات تركيب خاص يضم ذرات هيدروجين حمضية وعنصراً من الكتلة p من الجدول الدوري للعناصر، مثل السيليكون أو الفوسفور أو الزرنيخ، وذرات أكسجين ومعدناً مثل التنغستين أو الموليبدينيوم أو الفاناديوم. وتُستعمل عادة بصفتها حفّازات حمضية.

حيّز مشحون (Space charge): هو مفهوم نعالج فيه فائض الشحنة على أنها امتداد متصل من الشحنة موزعة على منطقة من الفضاء (إما حجم أو سطح) أكثر منها نقاط شحنة متمايزة. تحصل هذه الظاهرة في العوازل بما فيها الخلاء لأنّ الشحنات في الأوساط الناقلة إما تتعدّل أو تخضع لتحجيب.

خافضات السحب (Drag reducers): تُعرف أيضاً باسم محسّنات التدفق وهي مركّبات تخفّض الضغط الاحتكاكي أثناء تدفق المائع ضمن أنبوب. يسمح استعمالها بزيادة التدفق وانخفاض هبوط الضغط عند سرعة جريان معينة للمائع.

خلايا الوقود بالميثانول المباشر (Direct methanol fuel cell): هي نوع من خلايا الوقود القائمة على التبادل البروتوني، يكون فيها الميثانول وقوداً.

درجة حرارة الانحراف الحراري (Heat deflection temperature): هي درجة الحرارة

التي تتشوّه عندها عيّنة بوليميرية أو لدائنية تحت حِمل محدّد، وتُستعمل هذه الخاصّة عند تصميم المنتج اللدائني أو تصنيعه وتُحدّد وفقاً للمواصفة القياسية ASTM-D648.

زحف (Creep): ميل المادة الصلبة إلى الانتقال ببطء أو التشوه الدائم تحت تأثير الإجهادات. ويحصل نتيجة للتعرض الطويل الأمد إلى مستويات من الإجهاد تقل عن مقاومة الخضوع.

الزمن المفتوح (Open time): مصطلح في علم اللواصق يمثّل الزمن الممتد بين تطبيق المادة اللاصقة الحارة على الركيزة وتحقّق الربط. من الضروري أن يجري خلال هذا الزمن وصل الركيزة بالركيزة الثانية المراد لصقها بها. إذا جرى تجاوز هذا الزمن قبل ربط الركيزتين ببعضهما البعض فإنّ اللاصق يفقد قدرته على تحقيق الربط.

سلفولان (Sulfolane): يُعرف بالاسم 2،3،4،5-رباعي هيدروثيوفين-1،1-ثنائي أوكسيد وهو سائل شفاف لا لون له يُستعمل في الكيمياء الصناعية بصفته مذيباً للتقطير الاستخلاصي أو مذيباً تفاعلياً. ويُصنّف من بين المذيبات اللابروتونية، كما أنه قابل للانحلال بالماء.

سميكتية (Smectic): صفة لبعض بنى البلورات السائلة التي تصطف جزيئاتها في طبقات متمايزة بحيث تكون محاور هذه الجزيئات متعامدة مع مستوي الطبقات.

سيل سسكي أوكسان (Silsesquioxane): هو مركّب ذو صيغة تجريبية $RSiO_{1.5}$ حيث R هو إما هيدروجين أو جذر ألكيل أو ألكين أو أريل أو آريلين. وتُستعمل هذه المواد بصفتها حوامل للحفّازات.

شبكة بوليميرية متداخلة (Interpenetrating polymer network): هو بوليمير مكوّن من شبكتين أو أكثر متداخلة ومتشابكة على المستوى الجزيئي، ولكنها غير مرتبطة بروابط تشاركية فيما بينها، إلا أنه لا يمكن فصلها ما لم تُحطّم روابط كيميائية.

ضوء مناسب (Actinic light): ضوء له طول موجة مناسبة لحدوث تفاعل كيميائي–ضوئي.

طلاءات مسحوقية (Powder coating): هو نوع من الطلاءات يجري تطبيقها ابتداء من مسحوق جاف حرّ التدفق. ويكون الفرق الرئيس بين الطلاء السائل المعتاد والطلاء المسحوقي هو أنّ هذا الأخير لا يحتاج إلى مذيب تكون فيه المواد الرابطة والمالئة معلّقة

في الطور السائل، بل يجري تطبيقه بطريقة الكهرباء الساكنة ثمّ يُنضّج حرارياً كي يسيل قليلاً ويُشكّل غطاءً للركيزة. يمكن للمسحوق أن يكون بوليمير تلدّن حراري أو بوليمير تصلّب حراري. ويطبّق هذا الطلاء بصورة رئيسة على السطوح المعدنية.

غازول (Gasohol): مزيج من الغازولين الخالي من الرصاص والكحول بنسبة 9 إلى 1 بالترتيب، يُستعمل في بعض الدول لخفض تكلفة وقود السيارات، كما يرفع من قيمة دليل الأوكتان مقارنةً بالغازولين الخالي من الرصاص.

غشاء النفاذ البخاري (Pervaporation membranes): غشاء لفصل مزيج من عدة سوائل عبر التبخير الجزئي وهو ذو خَرْج بخاري.

فلورين (Fluorene): مركبات هيدروكربونية عطرية متعددة الحلقات، تشكّل بلورات بيضاء لها رائحة شبيهة برائحة النفتالين. وهي قابلة للاشتعال، وتأتي تسميتها من أنها تبدي تألّقاً فَلورياً بنفسجي اللون. تُشتق من هذه الجزيئات البوليميرات الفلورينية المترافقة وذات الخواص نصف الناقلة.

فولاذ كربوني وسطي (**Medium carbon steel**)**:** هو فولاذ يضمّ محتوى من الكربون بين 0.30% و 0.59%. وهو يجمع بين خواص متوازنة من الليونة والمقاومة، كما يتصف بمقاومة جيدة للاهتراء. يُستعمل في تحضير القطع الكبيرة ومكوّنات عربات النقل.

الفولرين (**Fullerene**)**:** طائفة من الجزيئات مكوّنة فقط من ذرات كربون متجمعة على شكل كرات جوفاء أو أنابيب. وعندما تكون كروية فإنها تسمّى بكرات بكّي باسم مخترع القبة الجيوديزية المهندس المعماري الشهير بَكمينستر فُلَّر Buckminster Fuller، وعندما تكون أنبوبية فإنها تسمّى أنابيب الكربون النانوية.

قرينة الأوكسجين (**Oxygen Index**)**:** هي أدنى تركيز للأوكسجين يُمكِّن من احتراق البوليمير.

قوة العزل الكهربائي (Dielectric strength): هي شدة الحقل الكهربائي العظمى التي يستطيع أن يتحملها عازل من دون أن تنهار خواصه العازلة.

كهرحديدية (Ferroelectricity): هي الاستقطاب الكهربائي التلقائي لمادة عازلة والقابل

للعكس عند تطبيق حقل كهربائي خارجي. اكتُشفت هذه الخاصية في المواد عام 1920، وسمّيت بهذا الاسم نظراً إلى تشابهها مع خاصية المغناطيسية الحديدية، علماً أن معظم المواد ذات الخواص الكهربائية الحديدية لا تضم عنصر الحديد.

كهرطيس (electret): الكلمة مشتقة من كهرباء ومغناطيس والكهرطيس هو جسم عازل يحتفظ بحالة من الاستقطاب الكهربائي لفترة طويلة من الزمن بعد إزالة الحقل الكهربائي الخارجي الذي سبّب الاستقطاب. ونحصل عادة عليه من تسخين بعض المواد العازلة إلى درجات حرارة عالية، ثمّ تركها تبرد مع تطبيق حقل كهربائي عليها. يولّد الكهرطيس بعد ذلك حقولاً كهربائية داخلية وخارجية على نحو ما يفعله المغناطيس الدائم، ولكن مع الحقول المغناطيسية.

ليوتروبية (Lyotropy): خاصية للبلورات السائلة التي يتغير سلوكها بتغير درجة الحرارة وتركيزها في المذيب.

لُييف (Fibril): هو ليف دقيق بقطر حوالى 1nm.

ما قبل البوليمير (Prepolymer): هو جزيئة ضخمة أو جزيئة أوليغوميرية قادرة على الدخول في بلمرة لاحقة عن طريق زمر فعّالة فيها. ومن ثمّ فهي تساهم بأكثر من وحدة مونوميرية في سلسلة واحدة على الأقل من سلاسل الجزيئة الضخمة النهائية.

ماء ملكي (Aqua regia): محلول أكّال ومدخّن أصفر أو أحمر اللون، يُعرَف أيضاً باسم نترو حمض كلور الماء. يجري تشكيله من مزج حمض كلور الماء المركز بحمض الآزوت المركز بنسبة مولية قدرها ثلاثة إلى واحد بالترتيب. وقد سمّي بهذا الاسم لأنه يستطيع إذابة المعادن النبيلة مثل الذهب والبلاتين.

متانة (Toughness): تعبّر المتانة في علم المواد عن مقاومة المواد للكسر عندما تتعرّض للإجهاد، وتُعرّف بأنها كمية الطاقة في واحدة الحجم التي تستطيع المادة أن تمتصها قبل الانهيار، وتقاس بالجول لكل متر مكعب.

محسات قياس الممانعة (Impedimetric sensors): محسات تعتمد على تغيّر الخواص الديلكتريكية للمساري نتيجة ادمصاص جزيئات على سطحها.

محلول معلّق (Sol): هو معلّق غروي لجسيمات صلبة ضمن وسط سائل مستمر، وكمثال عن محلول معلّق نذكر الدم، الدهانات، الأحبار.

مسامات ذات قياسات ميزوية (Meso-sized pores): وفق تصنيف اختياري تكون المسامات ميزوية القياس إذا كان قطرها أقل من 50nm وأكبر من 2nm.

مسامات ذات قياسات ميكروية (Micro-sized pores): وفق تصنيف اختياري تكون المسامات ميكروية القياس إذا كان قطرها أقل من 2nm.

مطيافية القبولية (Admittance spectroscopy): مطيافية تُستعمل لقياس المقادير السعوية والسماحيات الديلكتريكية بدلالة درجة الحرارة والتواترات.

معامل الحني (Flexural modulus): قابلية المادة للحني، وتُعطى بنسبة الإجهاد إلى الانفعال في تشوه الحني.

معامل الشد (Tensile modulus): يصف مرونة الشد أو ميل المادة إلى التشوُّه المرن على طول محور حين تطبيق قوى شد متعاكسة مسايرة لذلك المحور. ويُعرَّف بنسبة إجهاد الشد إلى انفعال الشد في مادة مشوّهة بصورة مرنة.

معامل القص (Shear modulus): هو أحد معاملات المرونة للمادة، ويُعبرّ عن نزوع المادة إلى القص (التشوُّه عند حجم ثابت) حين تعرُّضها إلى إجهادات قص، ويُعرَّف على أنه نسبة إجهاد القص مقسوماً على انفعال القص. معامل القص على صلة وثيقة بلزوجة المادة عندما تكون سائلة.

معامل المرونة (Elastic modulus): هو الوصف الرياضي لنزوع المادة إلى التشوُّه المرن (غير الدائم) حين تطبيق قوة عليها. ويُعطى بنسبة الإجهاد إلى الانفعال، أي بميل منحني الإجهاد كتابع للانفعال (التشوُّه) في منطقة التشوُّه المرن.

مقاومة الحني (Flexural strength): تُعرَّف بقابلية مادة هشّة لمقاومة التشوّه تحت الحمل، ويُستخدم لتحديدها اختبار الحني العرضاني الذي يحني عيّنة من المادة على شكل قضيب دائري أو مربع المقطع حتى تتكسر باستخدام تقنية النقاط الثلاث. وتمثل مقاومة الحني الإجهاد الأعظمي الذي تتحمله المادة عند لحظة الانهيار.

مقاومة الخضوع (Yield strength): تُعرَّف مقاومة المادة للخضوع بالإجهاد الذي تبدأ عنده بالتشوُّه اللدن.

مقاومة الشد (Tensile strength): أكبر إجهاد شد تتحمله المادة بدون أن تتمزق أو تتقطع أو تنهار.

مقاومة الصهارة (Melt strength): القيمة العظمى للشدّ الذي يمكن أن يُطبّق على الصهارة بدون أن تتقطع الصهارة اللزجة أو تتمزّق. وهي قياس لمدى قوة المادة اللدائنية عندما تكون في الحالة المصهورة. وتلزم معرفتها قبل تشغيل اللدائن بالبثق أو القولبة بالحقن أو القولبة الحرارية.

مقاومة الضغط (Compressive Strength): مقدرة المادة على تحمُّل قوى دافعة محورياً. وعند بلوغ الحمل الحد الأقصى للمقاومة، تنهار المادة، ونسمي قيمة الإجهاد عندها مقاومة الضغط.

مواد ضوئية الانكسار (Photorefractive materials): هي مواد تستجيب للضوء وفق آلية لاخطية وتغيّر من قرينة انكسارها. وتُستعمل هذه الظاهرة في الهولوغرامات لحفظ البيانات ضوئياً، كما تُستعمل في توليد مرايا ترافق الأطوار.

مونومير ضخم (Macromonomer): هو جزيئة ضخمة (بوليمير) لها زمرة طرفية وحيدة تسمح لها بتأدية دور جزيئة مونوميرية بحيث تساهم بوحدة مونوميرية وحيدة في سلسلة الجزيئة الضخمة النهائية.

ميركابتان (Mercaptan): هو مركّب عضوي يضمّ ذرة كبريت ويحمل الصيغة RSH حيث R هو جذر ألكيل، مثال إيثيل الميركابتان C_2H_5SH، ويُعرف أيضاً باسم الثيول.

نترتة (Nitration): سيرورة كيميائية تقوم على إدخال زمرة نترو في مركبّ كيميائي.

نقطة تليّن (Softening point): هي درجة حرارة تصبح عندها المادة طرية، وذلك فوق حدّ طراوة اختياري. ويمكن تحديدها بطريقة Vicat أو وفقاً للمواصفة القياسية ASTM-D1525 أو ISO306. ويُستعمل مفهوم نقطة التليّن للمواد التي ليس لها نقطة انصهار معينة مثل اللدائن. وتُعرّف أحياناً على أنها درجة الحرارة التي تتحول فيها المادة من التدفق اللزج إلى التدفق اللدائني.

نيماتية (Nematic): صفة لبعض بنى البلورات السائلة التي تصطف جزيئاتها في خطوط متوازية منفصلة.

هجرة كهربائية (Electrophoresis): حركة الجسيمات المشحونة كهربائياً في سائل بتأثير الحقل الكهربائي المتولّد بين مسريين مغموسين في المحلول.

وحدات ميزوجينية (Mesogenic units): وتُعرّف أيضاً على أنها وحدات مولّدة للطور الوسطي. وهي الوحدة البنيوية الأساسية في البلورة السائلة التي تولّد الانتظام في هذه البلورات. بصورة عامة تتكوّن جزيئة البلورة السائلة من كِسرة جاسئة تُسمّى الوحدة الميزوجينية و جزء أو أجزاء مرنة طيّعة. تقوم الأجزاء الجاسئة من الجزيئة بالانتظام في أحد الاتجاهات، في حين تضفي الأجزاء الطيّعة نوعاً من السيولة على البلورة السائلة. ويعتبر التوازن الأمثلي بين الجزأين أساساً لتشكّل مواد بلورية سائلة.

فهـــرس

ـ أ ـ

ـ ث ـ

ـ ج ـ

ـ ح ـ

- خ -

- د -

- ر -

- ز -

- س -

- ن -

- هـ -

- و -

البوليميرات العالية الأداء

يوهان كارل فينك

(1 ـ 10)

البوليميرات
العالية الأداء(*)

Industrial Polymer Technology and Applications

HIGH PERFORMANCE POLYMERS

Johannes Karl Fink

William Andrew

(*) الكتاب الأول من المواد المتقدمة

السلسلة: تضم هذه السلسلة ترجمة لأحدث الكتب عن التقنيات التي يحتاج إليها الوطن العربي في البحث والتطوير ونقل المعرفة إلى القارئ العربي.

الكتاب: يعرض كتاب **البوليميرات العالية الأداء** أهمّ المعطيات الحديثة في هذا الميدان، وقد جرى ترتيب فصوله وفقاً للتركيب الكيميائي لكلٍّ من هذه البوليميرات حيث يعتمد المؤلّف **يوهان كارل فينك** (Johannes Karl Fink) أسلوباً واضحاً في الترتيب والكتابة، منطلقاً من المادة البسيطة نحو المواد الأكثر تعقيداً، وشارحاً بالتفصيل خصائص البوليميرات العالية الأداء ومجالات تطبيقاتها الحديثة، ومدعِّماً استنتاجاته بمراجعَ وبراءاتٍ ابتداءً من العام 2000، ما يجعل الكتاب ذا أهميةٍ بالغة للمختصين والمهندسين في مجال الصناعة، كونه يقدّم إضافةً نوعية إلى المكتبة العربية ستسهم بلا شك في إنجاز أبحاثٍ جديدةٍ تخدم التطوير الأكاديمي والإنتاجي العربي.

المؤلف: **يوهان كارل فينك (Johannes Karl Fink)**: حائزٌ الدكتوراه في حقلِ حركيّةِ البلمرة غيرِ المتجانسة عام 1978 من جامعة فيينا (Vienna)، وأستاذ كيمياء الجزيئات الضخمة في جامعة مونتان (Montan) في ليوبن (Leoben) النمسا، وخبير كبير في الدراسات والمشاريع المتعلّقة بتقانة اللدائنِ والصناعات المرتبطة بمجال البوليميرات.

المترجمة: **د. يمن الأتاسي**: باحثةٌ في الكيمياء وعلوم الموادّ، وأستاذة الكيمياء في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا في دمشق.

سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدّمة

1. المياه
2. البترول والغاز
3. البتروكيمياء
4. النانو
5. التقنية الحيوية
6. تقنية المعلومات
7. الإلكترونيات والاتصالات والضوئيات
8. الفضاء والطيران
9. الطاقة
10. المواد المتقدمة
11. البيئة



المنظمة العربية للترجمة

الثمن: 32 دولاراً
أو ما يعادلها

ISBN 978-9953-0-1835-5

9 789953 018355